Beiträge

zur Kenntniss

der

Aether des Kresols

und der

Kresolsulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei

hochlöblicher philosophischer Facultät

zu Marburg

eingereicht

von

Ernst Fuchs

aus Keßelstadt.

MARBURG 1870.

Druck von B. E. Sipmann.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0076

Seinen hochverehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. Ludwig Carius

zu Marburg

und

Herrn Dr. Albert Ladenburg

zu Heidelberg

hochachtungsvoll

gewidmet

vom Verfasser.

I.

Ueber die Aether des Kresols.

In dem zwischen 150° und 220° übergehenden Theil des rohen Steinkohlentheerkreosots finden sich zwei Körper, die ihren Eigenschaften nach sich sehr ähnlich verhalten und von denen der eine erst in neuerer Zeit bekannt und für sich rein erhalten wurde.

Es sind diese zwei Körper das Phenol $C_6H_5.OH$, (Hydroxylbenzol) und das mit ihm homologe und dem Benzylalkohol und Anisol isomere Kresol $C_6H_4.CH_3.OH$ (Hydroxyltoluol). Sie lassen sich zusammen leicht von den noch nebenbei vorhandenen Kohlenwasserstoffen trennen, indem sie in verdünnter Natronlauge löslich sind, welche Eigenschaft den Letzteren vollständig abgeht.

Das erstere der beiden, das Phenol wurde zuerst von Runge (1834) aus dem Steinkohlentheer dargestellt und seiner Eigenschaft nach, etwas sauer zu reagiren und sich mit Metallen, namentlich Kalium und Natrium zu verbinden, als Säure betrachtet und ihm der Name „Carbolsäure“ beigelegt. Völlig rein erhielt es zuerst Laurent (1840), der denn auch seine Zusammensetzung genau ermittelte und ihm den Namen „Phenylhydrat“ zuertheilte. Gerhardt führte zuerst den noch jetzt geltenden Namen „Phenol“ ein.

Lange Zeit wurde der im Handel vorkommende, aus Buchenholztheer gewonnene Körper „des Kreosot“ mit Phenol für identisch gehalten und noch jetzt hat sich diese falsche Auffassung zum Theil erhalten, indem das verkäufliche, rohe Phenol unter dem Namen „Kreosot“ cursirt. Die zur Aufklärung dieser Frage ausgeführten Untersuchungen haben nun

ausser dem Nutzen, den sie in dieser Richtung stifteten, zugleich zur Entdeckung eines neuen, neben Phenol vorkommenden, aber höher als dieses siedenden, kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Körpers „des Kresols“ geführt und zwar waren es Williamson und Fairlie, denen die Auffindung dieses, in jeder Beziehung interessanten Homologen des Phenols zu verdanken ist.

Das Kresol, indem man es sich entstanden denken kann durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns im Phenol durch die Methylgruppe, ist als Methylverbindung des Phenols anzusehen; seine Entstehungsweise aus Toluol berechtigt uns dagegen, es als das Hydroxylderivat dieses Körpers zu betrachten. Durch geeignete Behandlung der Amidoverbindung des Toluols, des Toluidins, hat man es in der That synthetisch dargestellt. Gestützt auf diese Entstehungsweise, sowie auch auf manche seiner Zersetzungen hat man ferner einen Schluss auf seine innere Constitution ziehen können und man ist so in den Stand gesetzt, innerhalb des Kresolmoleküls drei verschiedene, abgesonderte Gruppen unterscheiden zu können. Wie alle dem Phenol ähnlichen Körper enthält es einmal die Hydroxylgruppe (OH), deren Wasserstoffatom durch Metalle, oder auch wohl durch Alkohol- oder Säureradicale, ähnlich dem des Phenols, ersetzt werden kann. Ebenso kann die ganze Hydroxylgruppe durch Chlor vertreten werden. Es entstehen im ersteren Falle ausser den Metallverbindungen, die ätherartigen Verbindungen des Kresols, im letzteren Falle bildet sich der dem Phenylchlorür analoge Körper.

Als zweite, im Kresol abgetrennt vorkommende Gruppe ist das Radical Methyl (CH_3) zu betrachten. Aus ihm kann durch direckte Oxydation, wenigstens in einigen Derivaten des Kresols, das Radical Karboxyl entstehen, und wir erhalten so z. B. aus dem Aethyläther des Kresols die Aethylparaoxybenzoesäure. Ob sich bei Behandlung des Kresols mit concentrirter Schwefelsäure der Rest SHO_3 der letzteren an diese Methylgruppe oder analog der Bildung der Toluol- und Phenolsulfosäuren direkt an den Benzolkern anlagert, ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt. Die grosse Beständigkeit, welche die Kresolsulfosäure, gerade so wie die zwei ebengenannten Sulfosäuren gegen kochende Alkalien zeigt, scheint für das Letztere zu sprechen.

Durch Ersetzung endlich von Wasserstoff des, nach Abzug dieser zwei Gruppen, übrigbleibenden Restes ($C_6 H_4$) durch

eine oder mehrere Nitrogruppen (NO_2), die Gruppe NH_2, entstehend durch Reduktion der ersteren, oder die Halloide, Chlor, Brom und Jod entstehen die verschiedenen Nitro- resp. Amidoverbindungen und die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsprodukte des Kresols, von welchen letzteren indessen nur die Chlorverbindung bis jetzt einigermassen bekannt geworden ist. Ebenso kann durch Einschiebung des Karboxylradicals an die Stelle von Wasserstoff in diesem Reste die der Salicysäure homologe Oxysäure, die Kresotinsäure gebildet werden, wie es von Kolbe & Lautemann zuerst durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf flüssiges Kresol gezeigt worden ist.

Die rationelle Formel des Kresols würde sich also hiernach folgendermassen ergeben:

$$C_7 H_8 O = C_6 H_4 . CH_3 . OH$$

und lassen sich hieraus seine Beziehungen zu den zwei, mit ihm isomeren Substanzen, dem Benzylalkohol und dem Anisol, leicht begreifen.

Was zunächst die Verschiedenheiten zwischen dem Kresol und dem Benzylalkohol betrifft, so sind diese in der verschiedenen Stellung der beiderseitigen Hydroxylgruppen zu suchen. Die zwei folgenden rationellen Formeln der beiden Körper drücken das Gesagte deutlich aus:

$$\underset{\text{Kresol}}{C_6 H_4 . CH_3 . OH} \quad — \quad \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6 H_5 . CH_2 . OH}$$

d. h. in dem Kresol ersetzt die Hydroxylgruppe einen Wasserstoff des Benzolrestes, in dem Benzylalkohol dagegen ist sie in die Methylgruppe eingetreten. Diese Annahme findet ihre Begründung in den Entstehungsweisen der beiden fraglichen Körper, indem diese auf ein und dieselbe Substanz, das Toluol, zurückführbar sind. Lassen wir nämlich auf dieses in der Kälte Chlor einwirken, so entsteht ein Produkt, welches Chlor an Stelle eines Wasserstoffatoms enthält und welches wir „Chlortoluol“ nennen. Nehmen wir an, und vielleicht, wie später gezeigt werden wird, mit einigem Recht, dieses eingetretene Chloratom habe ein Atom Wasserstoff in dem Benzolreste des Toluols ersetzt, so erhalten wir dafür die Formel:

$$C_6 H_4 . Cl . CH_3.$$

Wenden wir dagegen heisses Toluol an und lassen Chlor darauf wirken, so erhalten wir einen Körper, dessen empirische Zusammensetzung zwar vollkommen mit der des Chlortoluols

übereinstimmt, dessen übrige Eigenschaften aber ungemein von denen des Letzteren abweichen. Wir müssen daher annehmen, dass diese Verschiedenheit in einer, von der der vorigen Verbindung, verschiedenen Stellung der einzelne Atome ihren Grund habe, dass also hier speziell die relative Stellung des Chlor's zu den übrigen Gruppen verschieden sei von derjenigen in dem Chlortoluol und gestützt auf eine sehr leichte Ersetzbarkeit des Chloratoms in der als „Benzylchlorid" bezeichneten Verbindung nehmen wir an, dass dasselbe nicht in die Hauptkette, sondern in die Nebenkette, in die Methylgruppe eingetreten sei. Es ergiebt sich daher für diese Verbindung die Formel: $C_6 H_5 . CH_2 . Cl$.

Das Chlortoluol hat keine so leichte Ersetzbarkeit seines Halloïdes aufzuweisen, es ist des doppelten Austausches nicht fähig und es wird diese Resistenz als Argument für die Stellung des Chlor's innerhalb des Benzolkerns angenommen. Es befindet sich dieses dadurch in innigerer Verbindung mit dem Kohlenstoff, es ist fester gebunden als das des Benzylchlorid's in der Seitenkette.

Aus Benzylchlorid kann daher durch Behandlung mit Alkalien das Chlor herausgenommen und durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden. Es entsteht auf diese Weise der Benzylalkohol. Mit Chlortoluol kommen wir so zu keinem Resultat; nehmen wir aber eine andre Verbindung des Toluols z. B. die Nitroverbindung ($C_6 H_4 . NO_2 . CH_3$), so müssen wir diese analog der Chlorverbindung construirt annehmen, da die Nitrogruppe sich erfahrungsgemäss dem Chlor sehr ähnlich verhält und stets in die Hauptkette eintritt. Durch Reduction dieses Mononitrotoluols erhalten wir die Aminbase, das Toluidin ($C_6 H_4 . NH_2 . CH_3$), indem sich auf eine noch nicht hinlänglich erklärte Weise die zwei zweiwerthigen Sauerstoffatome gegen zwei einwerthige Wasserstoffatome austauschen. Wir erhalten nun aus Toluidin durch Behandlung mit salpetriger Säure einen Körper, dessen Entstehung mit einer eigenthümlichen Reaction verbunden ist, auf deren eingehendere Betrachtung wir später zurückzukommen noch Gelegenheit haben werden. Hier genügt es zunächst, das aus dem Toluidin drei Atome Wasserstoff ausgeschieden und zur Bildung von Wasser verwand werden, und dass dafür der Stickstoff der salpetrigen Säure eintritt. Das so gewonnene Produkt, welches wir „Diazotoluol" nennen, zerfällt, mit Wasser gekocht, nach kurzer Zeit in Stickstoff und Kresol. Es lassen sich nach dem eben Erörterten die

Beziehungen dieser beiden Körper durch folgende Formeln ausdrücken:

$$C_6 H_3 . N_3 = N . CH — C_6 H_4 . OH . CH_3$$

Diazotoluol. Kresol.

Sehen wir bei dieser Reaktion, als für den Augenblick unwesentlich, davon ab, dass wir eigentlich ein Salz des Toluidins z. B. das salpeter- oder schwefelsaure hätten anwenden müssen, so lässt sich hieraus die Stellung der Hydroxylgruppe des Kresols als dieselbe bezeichnen, welche im Mononitrotoluol die Nitrogruppe, welche im Chlortuluol das Chloratom einnimmt. Die Verschiedenheit im Verhalten der beiden in Frage stehenden Körper findet somit wenigstens einen bis jetzt genügenden Ausdruck.

Nicht minder einfach als die Beziehungen dieser beiden Körper sind die zwischen dem Kresol einerseits und dem Anisol anderseits zu erklären. Wir brauchen uns hierbei ebenfalls nur die beiderseitigen Entstehungen zu vergegenwärtigen nebst dem, von dem Phenol, als dessen Abkömmling es zu betrachten ist, in mehrfacher Weise abweichenden Verhalten des Anisols, welches mehr den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe eigen ist.

Das Anisol entsteht durch Einführung des Radicals Methyl in das Molekül des Phenols, wenn Phenolkali mit Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt wird. Das Kalium vertritt den Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Phenols, es muss daher, wenn dasselbe sich mit Jod des Alkoholjodürs zu Jodkalium vereinigt, das freie Mehtyl an seine Stelle treten und wir erhalten daher für das Anisol die Formel:

$$C_6 H_5 . O . CH_3$$

Diese Constitution, welche die Verschiedenheit des betreffenden Körpers und des Kresols auf einfache Waise verdeutlicht, wird wesentlich bestätigt durch die Bildung eines dem Sulfobenzid entsprechenden Körpers, des Sulfanisolid's. Dieses Anhydrit würde nicht entstehen könen, wenn der typische Wasserstoff, der dem Phenol den säureähnlichen Charakter verleiht, noch vorhanden wäre.

Diese Erklärung der Jsomerie der drei Körper gestattet uns daher, dieselbe durch folgende drei Schemata, mit Berücksichtigung der besprochenen relativen Stellung der einzelnen Gruppen im Molokül, auf das deutlichste darzulegen:

$C_6 H_5 . CH_2 . OH.$; $C_6 H_5 . O. CH_3$; $C_6 H_4 . CH_3 . OH.$;

Benzylalkohol. Anisol. Kresol.

Es waren, wie schon eben bemerkt, Williamson und Fairlie*) die über das Kresol zuerst (1854) in dem zwischen 150° und 220° siedenden Theile des rohen, aus Steinkohlen gewonnenen Kreosots auffanden. Sie nannten es „Kresylhydrat" oder „Kresyloxydhydrat." Durch Lösen der verschiedenen Fraktionen in verdünnter Natronlauge und Entfernen der ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoffe erhielten sie ein Gemenge von Phenol und Kresol, welches sie durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion ausschieden und der fraktionirten Destillation unterwarfen. Das bei 203° überdestillirende Kresol war eine wasserhelle nicht erstarrbare Flüssigkeit von unangenehmem, phenolartigem Geruch.

Kurze Zeit darauf (1859) untersuchte Duclos**) denselben aus Steinkohlentheer gewonnenen Körper genauer und wiess auch dessen Existenz in dem Fichtenholztheer nach, aus dem er ihn auf dieselbe Weise wie aus dem Steinkohlentheer nach der Fairlie'schen Methode gewann. Er giebt an, dass sich die aus den zwei verschiedenen Materialien gewonnenen Produkte vollkommen gleich verhalten und eine Identität derselben als vorhanden anzunehmen sei. Der von Fairlie gemachten Angabe, betreffend die sehr geringe Löslichkeit des Kresols in Ammoniak, widerspricht er, indem er sagt, dass dieselbe der des Phenols fast gleich komme. Im Gegensatz zu beiden Angaben sagt Gerhardt in seiner Traité, dass eine Löslichkeit des Kresols in Ammoniak gar nicht vorhanden sei. Trotzdem sich nur gewissermassen alle drei Angaben widersprechen, so scheint es doch, dass die wenigstens annähernde Uebereinstimmung der beiden ersten Chemiker die Gerhardt'sche Beobachtung als unrichtig hinstellen, zumal alle drei das aus derselben Substanz, dem Theer, gewonnene Kresol unter Händen hatten und so eine auf Isomerie beruhende Verschiedenheit der einzelnen Produkte kaum anzunehmen sein wird.

Schon einige Jahre vor der Auffindung des Kresols im Steinkohlentheer wurde von Städeler***) bei Gelegenheit der Untersuchung der im Kuhharn enthaltenen flüchtigen Substanzen, ein Körper endeckt, der neben Phenol darin vokam, für den er als wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_7 H_8 O$ annimmt, dessen Isolierung und somit die genauere Untersuchung aber

*) Ann. Ch. Ph. 92. 319.
**) „ ibid. 109. 135.
***) „ ibid. 77. 17.

nicht bewerkstelligt werden konnte. Städeler fand nämlich dass der Siedepunkt des Phenols, dessen Gegenwart er sicher nachwiess, sich stets höher ergab, als der bereits dafür beobachtete und dass auch bei der Analyse desselben sich Differenzen mit den theoretisch berechneten Prozentzahlen ergaben, die nicht nur in einer mangelhaften Ausführung der Analyse ihren Grund haben konnten. Er vermuthete daher, dass sowohl diese Unrichtigkeit, als auch die in Betreff des Siedepunktes sich bemerklich machende Abweichung vom Richtigen, von der Gegenwart eines zugleich vorhandenen kohlenstoff- und wasserstoffreicheren, höher siedenden Körpers abhängig sein müsse und versuchte, da ihm eine Trennung desselben vom Phenol nicht gelang, wenigstens einige charakteristische Unterscheidungsmerkmale der beiden Substanzen ausfindig zu machen. Er glaubte solche in folgenden gefunden zu haben: Neben der Thatsache des höheren Siedepunktes und des durch zwar nur annähernde Schlüsse erlaubende, Analysen des verunreinlichten Phenols, nachgewiesenen höheren Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff, erschien ihm als wesentliches Unterscheidungsmittel das verschiedene Verhalten der beiden Körper in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Beide lösten sich nach kurzer Zeit darin auf; während aber diejenigen Auflösungen, welche nur sehr wenig des fremden Körpers enthielten, selbst nach monatelangem Stehen noch flüssig waren, schieden die, deren Gehalt an demselben ein grösserer war, nach kurzer Zeit dendritische Kristallmassen ab. Je nach dem Gehalt der verschiedenen Fraktionen an der fraglichen Substanz wurden mehr oder minder kristallinische oder ganz flüssig bleibende Produkte erhalten. Die ausgeschiedenen Kristalle zerflossen, der Luft ausgesetzt, alsbald und entzogen sich dadurch jeder weiteren Untersuchung.

Die Formel, die von Städeler diesem neuen Körper, den er, analog dem Phenol, als Säure betrachtet und als „Taurylsäure" bezeichnet, beigelegt wird, entbehrt in Folge dessen jeder reellen Grundlage und ist eine nur wahrscheinliche und auf Annahmen, deren Möglichkeit nicht ohne weiteres wegzuleugnen ist, beruhende.

Man hat nun die Ansicht ausgesprochen, dass diese Taurylsäure möglicherweise mit Kresol identisch sein könne und freilich findet dieselbe in der angenommenen Zusammensetzung des Körpers, verbunden mit seinem Vorkommen neben Phenol einigermassen Unterstützung. Andere Angaben Städeler's

finden sich indessen, die die Identität der Taurylsäure mit Kresol bezweifeln lassen, wie z. B. gerade die eben angeführten über das Verhalten der beiden Schwefelsäureverbindungen. Nach später gemachten Erfahrungen weiss man jetzt, dass die Phenolsulfosäuren sowohl als auch die Kresolsulfosäure sehr hübsch in Nadeln kristallisiren und dass beide Kristalle an der Luft beständig sind und keine zerfliesslichen Eigenschaften zeigen, wie solche von Städeler für die Taurylsulfosäure hervorgehoben werden. Dieser Wiederspruch läst sich schwerlich aber so ohne Weiteres erklären. Gesetzt auch, man nähme, gestützt auf das abweichende Verhalten der Taurylsulfosäure von dem der Kresolsulfosäure, sowie auch auf die, über die eigentliche Zusammensetzung der freien Taurylsäure, herrschende Undeutlichkeit und überhaupt den gänzlichen Mangel an jeglichem positiven Beweis für die Feststellung einer deutlichen Ansicht über dieselbe, an, dass eine Identität zwischen ihr und dem Kresol zu behaupten nicht wohl möglich sei; so lassen sich doch hinwiederum für diese Behauptung ebensoviel Argumente anführen. Oder sollte man, nur die Sulfosäuren des Phenols und der Taurylsäure im Auge behaltend, sich für deren, von den bekannten Thatsachen abweichende Eigenschaften, des leichten Auskunftsmittels der Isomerie zur Erklärung bedienen? Es würde dadurch nichts Erkleckliches erreicht werden. Bestimmtes lässt sich eben bis jetzt über die eigentliche Natur der in Rede stehenden Verbindung nicht behaupten. Ebensogut wie wir sagen können, die Taurylsäure ist identisch mit Kresol, da es ja sehr leicht annehmbar ist, dass auf ähnliche Weise, wie das Phenol im Organismus gebildet wird, auch das Kresol entstehen könne; ebensogut lässt sich auch das Gegentheil behaupten. Es bleibt das ganze daher noch eine reine Frage, die nur durch andere genau ausgeführte Untersuchungen eine durch Calcüle nicht herbeizuführende Lösung erhalten kann; und kann diess um so weniger mit Schwierigkeiten verbunden sein, als sich den Angaben Städeler's zufolge die Taurylsäure in relativ grösserer Menge im Harn vorfindet, als das Phenol. Jedenfalls würde ein derartiges Zusammenvorkommen der beiden homologen Substanzen, falls es sich bestätigen sollte, ein interessantes zu nennen sein und zur Erweiterung der Kenntnisse über den Stoffwechsel im thierischen Organismus wesentlich beitragen.

Die meisten der bis jetzt bekannten Derivate des Kresols wurden von Fairlie und Duclos dargestellt und namentlich

von letzterem genauer untersucht. So wurden von ihnen die Nitroverbindungen erhalten, ebenso die Sulfoverbindung und ein durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kresol erhaltener Körper bekannt gemacht. Ein Amidoderivat des Kresols wurde erst später dargestellt. Stellen wir daher im Folgenden die bis jetzt dargestellten Kresolabkömmlinge etwas zusammen, so finden wir, dass deren im Ganzen doch noch eine sehr geringe Zahl ist und dass noch ein sehr grosses Feld weiteren Bearbeitungen zur Verfügung steht.

Das Mononitrokresol oder die Mononitrokresylsäure $C_7 H_6 . NO_2 . OH$ wurde von Duclos zuerst entdeckt. Er erhielt sie, indem er einer auf 60^0—70^0 erwärmten wässerigen Lösung von Kresol tropfenweise sehr stark verdünnte Salpetersäure zusetzte. Die auf diese Weise erhaltene Säure stellte ein gelbbraunes, geruchloses, syrupartiges Liquidum von sehr bitterem Geschmack dar, welches sich leicht in Alkohol löste und, auf die Haut gebracht, einen dauernd gelben Fleck erzeugte. Mit Alkalien soll diese Säure nach Duclos Salze bilden.

Ebenderselbe stellte auch das Dinitrokresol oder die Dinitrokresylsäure $C_7 H_5 (NO_2)_2 OH$ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kresolsulfosäure dar. Die sich dabei bildenden harzartigen Körper wurden durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit getrennt und diese dann abermals mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, worauf sich beim Erkalten gelbe ölige Tropfen abschieden, die aus der erwarteten Säure bestanden. In Alkohol ist dieselbe löslich, konnte aber aus dieser Lösung nicht kristallisirt erhalten werden. Beim vorsichtigen Erwärmen soll sie sich unzersetzt verflüchtigen lassen, bei stärkerer Erhitzung unter Zersetzung verpuffen. Duclos stellte von dieser Säure nur das Ammoniumsalz dar, welches sehr leicht löslich, aber schwierig rein zu erhalten ist.

Ein drittes Nitroderivat des Kresols, das Trinitrokresol oder die Trinitrokresylsäure $C_7 H_4 (NO_2)_3 OH$ wurde zuerst von Williamson und Fairlie dargestellt. Durch vorsichtiges Eintropfen von in Eis abgekühlter Salpetersäure in ebenfalls künstlich abgekühltes Kresol erhielten sie eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der bei dem Verdunsten gelbe Nadeln auskristallisirten, welche das Trinitrokresol repräsentirten. Diese Säure ist in Aether, Alkohol, Benzol und Wasser leicht löslich. Ein Stück Seide oder Wolle, in die wässerige Lösung getaucht, wird, wie von der Pikrinsäure, bleibend gelb gefärbt.

Das Kaliumsalz kristallisirt in orangerothen Nadeln und ist leichter in Wasser löslich wie das entsprechende pikrinsaure Salz. Duclos stellte später diese Säure auf dieselbe Weise dar und unterwarf sie einer genaueren Untersuchung; es wurde von ihm noch das Blei- und Ammoniumsalz dargestellt.

Von Amidoderivaten des Kresols kennt man bis jetzt nur das Amidodinitrokresol. Kellner und Beilstein*) erhielten dasselbe durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Trinitrokresol mit überschüssigem Ammoniak und Sättigen dieser Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen. Der ausgeschiedene Schwefel wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich das gebildete Amidodinitrokresol als dunkelgefärbter Niederschlag abschied und durch mehrfaches Umkristallisiren aus heissem Wasser in gelben nadelförmigen Kristallen erhalten werden konnte. Es bildet dieser Körper mit fast allen Metalllösungen Salze, die durch ihre charakteristischen Farben ausgezeichnet sind und sich, mit Ausnahme der Alkalisalze, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösen. Das Magnesiasalz kann in zollangen Kristallnadeln erhalten werden.

Was die Verbindungen des Kresols mit concentrirter Schwefelsäure anlangt, so ist schon von Fairlie angedeutet worden, dass bei dem Zusammenbringen der beiden Substanzen unter Annahme einer schön rosenrothen Färbung nach und nach die Lösung des Kresols vor sich gehe. Duclos beobachtete dasselbe und stellte grössere Quantitäten dieser Verbindung dar, die er, ebenso wie einige Salze derselben auf ihre Eigenschaften prüfte. Eingehender hierauf zurück zu kommen, werde ich weiter unten noch Gelegenheit haben.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, freiem Chlor oder einem chlorsauren Salz auf Kresol sind erst im letzten Jahre einige nähere Angaben bekannt geworden. Bereits früher giebt Fairlie an, dass durch Versetzen von Kresol mit Phosphorpentachlorid eine dem Phenol, unter gleichen Umständen, ähnliche Zersetzung vor sich gehe, indem sich Chlorkresyl und phosphorsaures Kresyl bilde und dass das erstere bei der Behandlung mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Kalium einen, von dem ursprünglich angewanden Kresol durch

*) Ann. Ch. Ph. 128. 166.

den Geruch verschiedenen Körper liefere, der seinerseits wieder, mit Kalihydrat behandelt, Kresolkalium bilde. Das phosphorsaure Kresol dagegen soll mit Kaliumalkoholat behandelt in den Kresoläthyläther (Kresyloxyd - Aethyloxyd) übergehen. Diesen wenig befriedigenden Angaben über das eigentliche Wesen der Chlorverbindung wurde durch v. Rad*) durch eine nähere Untersuchung dieser selben einigermassen nachgeholfen und dadurch die Identität des Chlorkresyls oder Kresylchlorürs mit dem Monochlortoluol als sehr wahrscheinlich hingestellt. Es ist dasselbe ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Liquidum, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sein Chlor nicht ohne Weiteres abgiebt. Dies, verbunden mit der Thatsache, dass der Siedepunkt des Kresylchlorürs fast übereinstimmend mit dem des Monochlortoluols beobachtet wurde, scheint für die oben geäusserte Annahme einer Identität dieser beiden Verbindungen sehr zu sprechen. Es ist eine solche um so begreiflicher, da durch die Ersetzung der Hydroxylgruppe des Kresols das Chlor mit dem Benzolrest in dieselbe Verbindung tritt, wie in dem Monochlortoluol. Es ergiebt sich dies aus folgender Zusammenstellung:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5.CH_3} \;-\; \underset{\text{Kresol}}{C_6H_4.OH.CH_3}$$

$$\underset{\text{Monochlortoluol}}{C_6H_4Cl.CH_3} \;-\; \underset{\text{Kresylchlorür.}}{C_6H_4.Cl.CH_3}$$

Um diesen eben besprochenen Körper zu gewinnen, liess v. Rad das Phosphorpentochlorid auf flüssiges Kresol bei Wasserbadwärme einwirken. Unter heftiger Reaktion und Entbindung massenhafter Salzsäuredämpfe nahm das Kresol eine dickflüssige Beschaffenheit an und färbte sich gelb. Nachdem keine Gasentwicklung mehr wahrzunehmen war, wurde die Masse der Destillation unterworfen und so das Kresylchlorür gewonnen.

Bei dem Einleiten von Chlorgas in Kresol entstand ein Oel, das dem Sonnenlicht ausgesetzt, Salzsäuredämpfe ausstiess und sich bei der Destillation vollkommen zersetzte.

Einen weiteren Körper, den er für Trichlorkresol hält, erhielt v. Rad, als er Kresol mit chlorsaurem Kalium und etwas Salzsäure in gelinder Wärme behandelte. Die sich mehr und mehr verdickende Flüssigkeit schied zuletzt gelbe Kristallblättchen aus, die in Alkohol löslich waren und wahrscheinlich die obige Verbindung darstellten.

*) Ann. Ch. Ph. 151. 173.

Ueber Brom- und Jodsubstitutionsprodukte liegen bis jetzt gar keine Angaben vor. Ebensowenig sind die Alkalienverbindungen des Kresols näher bezeichnet, was wohl an der, durch die sehr leichte Zerfliesslichkeit der kristalllinischen Verbindungen bedingten, schwierigen Reindarstellung liegen mag. Eine nicht geringere Unkenntniss herrscht auch über solche Derivate des Kresols, die an Stelle des phenolischen Hydroxylwasserstoff's ein Alkohol- oder Säureradical enthalten und ich habe daher versucht, wenigstens Einiges zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen und theile im Folgenden die dabei erhaltenen Resultate mit, indem ich noch zuvor bemerke, dass ich mich im Anschluss an die von Körner vor Kurzem erschienene Arbeit über Methylkresoläther, des ebenfalls aus festem Toluidin dargestellten Kresols bediente.

Bildung des Kresols

auf synthetischem Wege.

Ausser den schon oben angegebenen Darstellungsmethoden des Kresols aus Steinkohlen- oder Fichtenholztheer, hat man in neuerer Zeit, geleitet durch chemische Speculationen, noch einige andere Entstehungsweisen desselben kennen gelernt, die als synthetische zu betrachten sind und deren eine schon weiter oben in allgemeinen Umrissen erwähnt wurde.

Es war schon lange bekannt, dass bei Einwirkung gewisser oxydirender Mittel, wie z. B. salpetriger Säure, auf Amidosäuren oder Basen der Reihe der fetten Säure oder auf Ammoniak im Allgemeinen die Reaktion entstehe, dass Stickstoff entweiche und sich die Hydroxydverbindung, welche dem angewanden Ammoniak entspricht, bilde; so z. B. zerfällt Ammoniak im engeren Sinne bei Behandlung mit salpetriger Säure in Stickstoff und Wasser; oder nehmen wir statt Ammoniak das Amid einer fetten Säure, wie z. B. Acetamid $C_2 H_3 (NH_2) O$, so erhalten wir neben Stickstoff, welcher entweicht, Essigsäure $C_2 H_4 O_2$ und Wasser $H_2 O$. Dasselbe hatte man auch an Amidoderivaten von Körpern der aromatischen Gruppe beobachtet; es entstand z. B. aus Anilin $C_6 H_5 NH_2$ — Phenol $C_6 H_5 OH$ und Wasser neben Stickstoff.

Griess*) wiess nun 1860 zuerst nach und begründete es durch eine Reihe von Versuchen, dass diese Reaktion bei den aromatischen Körpern keineswegs so glatt verlaufe, dass sich vielmehr bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidoverbindungen derselben zunächst kein Stickstoff entwickle, sondern Körper entständen, die sowohl den Stickstoff des Amids, als auch den der salpetrigen Säure in ihrem Molekül enthielten. Er gab diesen den Namen „Diazoverbindungen" und zeigte, dass hieraus nun, unterstützt durch eine sehr leichte Zersetzbarkeit derselben, allein schon durch Kochen mit Wasser Stickstoff entweiche und die Produkte entständen, deren direkte Bildung man schon früher beobachtet hatte. Folgen wir nun den neusten Annahmen von Griess über die Constitution dieser Diazoverbindungen, welche im freien Zustande noch nicht dargestellt werden konnten, sondern nur in Verbindung mit Säuren, Metalloxyden oder Halloiden bekannt sind, so müssen wir dieselbe in folgender Weise auffassen: Indem der Stickstoff der salpetrigen Säure in die Amidoverbindung an Stelle von drei Atomen Wasserstoff eintritt, legt er sich mit zweien seiner Verbindungseinheiten an zwei entsprechende des schon vorhandenen Stickstoffatoms und bildet mit diesem eine Gruppe $(N''' = N''')''$, welche, da nur noch zwei Verbindungseinheiten frei darin vorkommen, nothwendig zweiwerthig sein muss. Nehmen wir uns nun ein concretes Beispiel zu Hülfe, z. B. das hypothetische Diazobenzol, so müssen wir uns darin, der Griess'schen Ansicht folgend, diese zweiwerthige Gruppe in der Weise angelagert denken, dass sie mit beiden freien Verbindungseinheiten mit dem Kohlenstoff des dem Diazobenzol zu Grunde liegenden Benzols verbunden sei, indem sie darin zwei Atome Wasserstoff ersetze. Es mag sich dies aus folgender Zusammenstellung ergeben:

$$\underset{\text{Benzol.}}{C_6\,H_6} \quad — \quad \underset{\text{Diazobenzol.}}{C_6\,H_4\,(N = N)''}$$

Dieser Ansicht gegenüber steht nun eine von Kekulé**) ausgesprochene, welche sich wesentlich auf verschiedene Zersetzungserscheinungen des Diazobenzols resp. eines Salzes desselben stützt. Hiernach wäre eine Bindung, wie die oben erläuterte, für die Stickstoffgruppe nicht gut denkbar indem z. B. dann bei Behandlung von schwefelsaurem Diazobenzol mit

*) Ann. Ch. Ph. 113. 201.
**) Lehrbuch d. org. Chemie. 2 Bd. S. 717.

Jodmethyl Jodmethylbenzol entstehen müsste, während in Wahrheit Jodbenzol und Methylschwefelsäure gebildet wird. Kekulé schliesst nun hieraus, dass die Stickstoffgruppe in anderer Weise gebunden sein müsse, und zwar so, dass nur eine ihrer Verbindungseinheiten den Zusammenhang mit dem Benzolkern vermittele, dass dagegen die andern durch Halloide, Säurereste oder überhaupt auf andere Weise wie die erstere gesättigt sei. Es würde sich daher die Zusammensetzung des schwefelsauren Diazobenzols derartig gestellten, dass die eine Affinität der Stickstoffgruppe mit dem Benzolkern, die andere mit dem Schwefelsäurerest verbunden sei und durch folgende Formel ausgedrückt werden könne:

1) $C_6 H_5 — (N = N)'' — SHO_4$

im Gegensatz zu der von Griess vertretenen

2) $C_6 H_4 = (N = N'') . SH_2 O_4$

Die oben berührten Produkte der Einwirkung von Jodmethyl auf schwefelsaures Diazobenzol lassen sich nun mit zu Grundelegung dieser beiden Formeln folgendermassen ableiten:

1) $C_6 H_5 — (N = N)'' . SHO_4 + ICH_3 = C_6 H_5 I + SHO_4 . CH_3 + N_2$

2) $C_6 H_4 = (N = N)'' . SH_2O_4 + ICH_3 = C_6 H_4 . CH_3 . I + SH_2O_4 + N_2.$

Die Bestätigung der nach der ersten Gleichung verlaufenden Zersetzung lässt daher wohl annehmen, dass die daselbst angenommenen Constitutionsformel des schwefelsauren Diazobenzols als die den Ansprüchen am besten entsprechende und für jetzt wenigstens als richtige zu betrachten sei. Auf Grund nun dieses Verhaltens der Diazobenzolverbindung schliesst Kekulé weiter, dass das freie Diazobenzol nicht die von Griess angenommene Formel habe, sondern als das der Kali- und Silberverbindung ($C_6 H_5 — [N = N] — KO$ und $C_6 H_5 — [N = N] - AgO$) entsprechende Hydrat betrachtet werden und ihm daher folgende Formel beigelegt werden müsse:

$$C_6 H_5 — (N = N) — OH$$

Es sind diese Diazoverbindungen nun, die als Repräsentanten einer neuen Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff betrachtet werden müssen, die intermediären Glieder der Zersetzungsreihe, welche die aromatischen Körper bei den Uebergang aus den ammoniakähnlichen Verbindungen in die entsprechenden Oxydhydrate zu durchlaufen haben. Das Anilin wird also, bevor es Phenol bildet, eine derartige Umwandlungs-

phase durchzumachen haben, wie es folgende Zusammenstellung zeigt:

$$C_6H_5(NH_2) \quad — \quad C_6H_5 — (N=N) — OH \quad — \quad C_6H_5(OH)$$
Anilin Diazobenzol Phenol.

Ausgehend von dieser Thatsache ist nun leicht einzusehen, das bei gleicher Behandlung des Amidoderivats des Toluols eine gleichgestalltete Umsetzung eintreten und sich am Ende ein dem Phenol entsprechender Körper bilden muss. Indem wir vom Anilin, als dem Amidobenzol ausgingen, erhielten wir Hydrobylbenzol oder Phenol; nehmen wir denselben Process mit dem Amidotoluol oder Toluidin vor, so muss das Endprodukt das Hydroxyltoluol sein und das ist Kresol.

Man erhält das dem Diazobenzol entsprechende Diazotoluol auf dieselbe Weise aus Toluidin, wie das Diazobenzol aus Anilin, durch Einwirkung salpetriger Säure oder der concentrirten Lösung eines salpetrigsauren Salzes, die man tropfenweise hinzufügt. Auch hier wendet man nicht die freie Amidoverbindung, sondern immer ein Salz derselben an, da man im ersteren Falle kein Diazotoluol, sondern Diazoamidotoluol erhalten würde. Da die schwefelsaure Verbindung des Diazotoluols weniger leicht zersetzbar ist als die chlorwasserstoff- oder salpetersaure, mithin gefahrloser damit zu arbeiten ist, so führt man durch Zusatz von, mit dem vierfachen Volum an Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure die anderen Salze zur weiteren Verarbeitung am besten in das schwefelsaure über. Zu stark concentrirte Schwefelsäure darf nicht angewendet werden, indem diese durch weitere Zersetzung die Bildung einer Sulfosäure herbeiführen würde. Durch Kochen des schwefelsauren Diazotoluols mit Wasser entsteht das Kresol.

Dieser Process, der wegen der leichten Zersetzbarkeit der dabei sich bildenden Substanzen, einigermassen schnell und vorsichtig ausgeführt werden muss, dann aber ein, sowohl bezüglich der Qualität als auch der Quantität, befriedigendes Resultat liefert, wurde von mir, mit Berücksichtigung einiger Abänderungen, zur Darstellung des zu meiner Arbeit nöthigen Materials angewandt. Ehe ich jedoch hierzu übergehe, bleiben mir zuvor noch einige weitere Darstellungsmethoden des Kresols zu erwähnen übrig, durch die man zu Produkten gelangt ist, die zum Theil identisch, zum Theil isomer mit dem nach der angegebenen Behandlungsweise erhaltenen sind.

Die durch Erwärmen von Toluol mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Toluolsulfosäure erleidet nach A. Wurtz *) beim Kochen mit Alkalien keinerlei Zersetzung; schmilzt man sie aber, oder besser ihr Kaliumsalz mit Kalihydrat im Ueberschuss, so zerfällt sie in schweflige Säure, die sich mit dem Kalium verbindet, und Kresol. Sie unterscheidet sich durch ihre grosse Beständigkeit gegen siedendes Alkali, als auch durch ihre Zersetzung in schweflige Säure, welche Eigenschaften sie übrigens mit der Benzol-, Phenol- und Kresol- und vielleicht auch noch anderen hierhergehörigen Sulfosäuren gemein hat, wesentlich von der Aethylschwefelsäure, die schon beim Kochen mit Alkalien in Schwefelsäure und Alkohol zerfällt und schliesst sich mehr der ebenso beständigen Aethylschwefligen Säure an. Das Kresol, welches auf diese Weise von Wurtz erhalten wurde, war eine gelbe, ölige, stark nach Kreosot riechende Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte. Sie destillirte zwischen 194° und 204°.

Die neueren Untersuchungen von Hübner **), Körner ***), Rosenstiehl †), ferner die von Beilstein und Kuhlberg ††) hatten nun durch Auffindung zweier isomerer Bromtoluole, Nitrotoluole und Toluidine die Existenz noch zweier isomerer Kresole in Aussicht gestellt und Engelhardt und Latschinoff †††) die ihrerseits auch zwei isomere Toluolsulfosäuren erhalten hatten, stellten hieraus und zugleich aus obigen isomeren Toluidinen in neuester Zeit vier Kresole dar, von denen je zwei identische Produkte waren.

Hübner und Wallach fanden zunächst, dass bei Behandlung des gewöhnlich gebräuchlichen, flüssigen Bromtoluols mit concentrirter Schwefelsäure, sich in dem von der Schwefelsäure nicht aufgenommenen Theile bei geringer Abkühlung eine dicke Kristallmasse bilde, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder, sondern erst bei 28° bis 29° schmolz. Weitere Versuche belehrten sie, dass eine solche Kristallisation auch schon bei der blosen Abkühlung des gewöhnlichen Bromtoluls eintrete, dass sich dieselbe aber bei gewöhnlicher Temperatur alsbald in der übrigen Flüssigkeit wieder löse und nur erhalten werden könne, wenn man sie von dieser trennte. Diese Kristalle zeigten alsdann denselben Schmelzpunkt wie die

*) Compte rend. 64. 749
**) Zeitschrift f. Ch. V. 138.
***) ibid. 319.
†) Compt. rend. 68. 602.
††) Zeitschrift f. Ch. V. 280.
†††) ibid. V. 615.

ersteren. Die hierdurch sich aufwerfende Frage, ob sich etwa zwei isomere Körper in dem gewöhnlichen Bromtoluol finden möchten, betrachteten Hübner und Wallach als eine noch offene und womöglich unwahrscheinliche, da sie bei geeigneter Behandlung des gewöhnlichen Bromtoluols nur ein einziges Toluidin erhalten hatten. Sie bezeichneten dieses als „Paratoluidin".

Kurz darauf folgende Versuche von Körner*) haben nun klar nachgewiesen, dass eine solche Isomerie wohl als richtig anzunehmen ist und dass sich in dem Bromtoluol sogar ausser dem kristallisirbaren noch zwei andere isomere unkristallisirbare Bromtoluole vorfinden, indem Körner bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die von dem kristallisirten Körper befreite Flüssigkeit, zwei verschiedene Nitrobromtoluole erhielt.

Nicht minder constatiren die Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg **) das Dasein eines derartigen Gemisches von festem und flüssigem Bromtoluol in dem gewöhnlichen, durch Einwirkung von Brom auf Toluol gewonnenen Produkt, indem sie in dem hieraus erhaltenen Nitrotoluol ebenfalls zwei isomere, einen kristallisirbaren und einen flüssigen Körper abschieden, aus denen sich zwei Toluidine bildeten die sich in derselben Weise von einander unterschieden und von denen das flüssige, sogenannte „Betatoluidin" mit dem Hübner'schen Paratoluidin und dem etwas früher bekannt gewordene Rosenstiehl'schen Pseudotoluidin jedenfalls identisch ist.

Gestützt auf diese Thatsachen, die mit Sicherheit auf ein, in dem gewöhnlichen Toluol enthaltenes, Gemisch zweier isomerer Toluole schliessen liessen, haben es nun in neuster Zeit Engelhardt und Latschinoff versucht durch Behandlung von Toluol mit concentrirter Schwefelsäure zwei Sulfosäuren und aus diesen nach der Wurtz'schen Methode zwei Kresole darzustellen und dieselben mit den aus den oben erwähnten Toluidinen, nach der Methode von Griess, erhaltenen einer Vergleichung zu unterziehen.

Sie fanden dass das aus dem Beilstein'schen festen Alphatoluidin erhaltene Produkt vollkommen identisch sei, mit dem aus ihrer sogenannten Alphatoluolsulfosäure, und dass ebenfalls zwischen dem aus dem flüssigen Betatoluidin und dem aus ihrer Betatoluolsulfosäure erhaltenen Uebereinstimmung herrsche.

*) Zeitschrift f. Ch. V. 636.
**) ibid. V. 521.

Das aus den zwei erstgenannten Körpern erhaltene Alphakresol war eine durchsichtige, wasserhelle Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer blättrig kristallinischen Masse erstarrte, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmolz. Ihr Schmelzpunkt ist nicht angegeben, der Siedepunkt liegt zwischen 198° und 200°.

Das Betakresol war eine nicht kristallisationsfähige, zwischen 185° und 189° siedende Flüssigkeit, die schwer ganz rein zu erhalten war. Es unterschied sich dasselbe noch wesentlich vom Alphakresol durch seine Sulfosäure und deren Salze.

Ein drittes Isomeres, welche er Gammakresol nennt, wurde ebenfalls von Engelhardt aus Thymol (C_{10} H_{14} O) erhalten. Indem das reine Produkt mit Phosphorsäureanhydrit erwärmt wurde, bildete sich unter Entweichen von reinem Propylen (C_3 H_6) eine dicke ölige Masse, die mit Kalihydrat geschmolzen, das Gammakresol lieferte. Es ist dies eine durchsichtige, gleich dem Betakresol nicht erstarrbare Flüssigkeit, die sich noch bezüglich des Geruches vom Alphakresol, sowie auch durch noch mehrere andere Eigenschaften von beiden vorhergenannten Kresolen unterscheidet.

Als letzte Bildung von Kresol wäre nun noch folgende von Körner *) beobachtete zu betrachten. Ein abgekühltes Gemisch von Monobromphenol-Methyläther, Jodmethyl und wasserfreiem Aether wurde mit überschüssigem Natrium in der Kälte behandelt. Es entstand hierbei neben Anisol ein nach faulen Aepfeln riechender Körper, welcher der Methyläther des neuen Kresols war, das seinerseits hieraus durch Reduktion mit Jodwasserstoff gewonnen wurde. Nähere Angaben darüber fehlen aber gänzlich.

Ich kann nun, nachdem über die Vorkommnisse und die verschiedenen, auf künstlichem Wege bewirkten Bildungsweisen des Kresols der obige kurze Ueberblick gegeben ist, zu den von mir über diesen Körper und einige seiner Verbindungen gewonnenen Resultaten übergehen und beginne zunächst mit der von mir angewandten Darstellungsweise des Kresols, die, wie schon bemerkt, aus dem etwas modificirten, von Griess herrührenden Verfahren besteht.

100 Gramm fein geriebenes, festes Toluidin wurden in einem grossen Becherglas mit ungefähr 360 Cubiccentimetern einer circa 30 procentigen Chlorwasserstoffsäure, zur Bildung

*) Zeitschrift f. Ch. IV. 326.

des chlorwasserstoffsauren Salzes, übergossen. Unter Erwärmung bildete sich ein dicker, weisser Kristallbrei, der nun in ein, mit Eiswasser gefülltes Gefäss gesetzt und gut abgekühlt wurde. Nachdem die Abkühlung erfolgt war, wurde eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Calcium aus einer Bürette, unter beständigem Umrühren tropfenweise zugesetzt, während das Gefäss in der Abkühlungsmasse stehen blieb. Jeder einfallende Tropfen bewirkte ein Zischen der Masse und ein etwas rascher Zusatz heftige Erwärmung, welcher Umstand unter allen Bedingungen vermieden werden muss. Nach Zusatz von ungefähr 320 bis 330 Cubiccentimetern meiner salpetrigsauren Calciumlösung hatte sich alles Toluidin gelöst und an seine Stelle war eine dunkelbraunroth gefärbte Flüssigkeit getreten, die nach salpetriger Säure roch, ein Zeichen dass die Reaktion als beendet zu betrachten war. Nach Griess kann man nun diese, das Diazotoluol, resp. sein chlorwasserstoffsaures Salz enthaltende Flüssigkeit direkt mit verdünnter Schwefelsäure versetzen, um das schwefelsaure Salz zu erhalten, indessen bietet diese Behandlung den Nachtheil, dass das Diazotoluol zu viel mit der noch überschüssige salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeitsmasse in Berührung bleibt, und dass dabei durch weitere Einwirkung dieser leicht eine Verunreinigung des Diazotoluols durch sich möglicherweise bildende Nitrokörper entstehen kann. Diesen üblen Einfluss zu beseitigen, wande ich eine von Dr. Caro vorgeschlagene Methode zur Trennung des Diazokörpers von der schädlichen Flüssigkeit an; dieselbe besteht in Folgendem: Eine concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kalium wurde zu der betreffenden braunrothen Flüssigkeit hinzugefügt, wodurch sich ein orangerother voluminöser Niederschlag ausschied, welcher die chromsaure Verbindung des Diozotoluols war. Dieser, auf ein genässtes Leinwandfilter gebracht und mit wenig Wasser ausgewaschen, konnte nun durch Auspressen mit der Hand ziemlich vollständig von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt werden. Der ausgepresste Niederschlag wurde dann in eine grosse Porzellanschale gespült und mit einer ziemlichen Quantität mässig verdünnter Schwefelsäure (1 SH_2O_4 : 4 OH_2) übergossen. Es trat keine vollständige Lösung ein, da man dazu einer viel grösseren Menge Schwefelsäure bedürfte, indessen wurde diesem Umstand durch eine sehr feine Vertheilung des ungelösten Niederschlags in der Flüssigkeit abgeholfen, welche nun in einem grossen Rundkolben mit gesättigter schweflichsaurer Natronlösung solang

versetzt wurde, bis die Chromsäure reducirt war und schweflige Säure entwich. Ich erhielt so eine dunkelgrün gefärbte klare Lösung, die in Verbindung mit einem Rückflusskühler gebracht und ungefähr eine halbe Stunde nicht zu stark gekocht wurde. Schon bei mässiger Erwärmung sah man den Stickstoff in kleinen Bläschen entweichen und in dem Kühlrohr hellgelbe ölartige Tröpfchen anschiessen. Es muss daher eine vorzeitige Erwärmung, wie sie z. B. durch zu starken Zusatz von schwefligsaurem Natron und Anwendung zu concentrirter Schwefelsäure herbeigeführt werden kann, sorgfältig vermieden werden, indem dadurch leicht eine weitere Zersetzung des Kresols, die ohnedies nicht ganz zu vermeiden ist, bewirkt wird. Nach Abschluss der Reaktion schwamm im Kolben auf der grünen Flüssigkeit eine dunkelbraune ölige Schicht, die aus unreinem Kresol bestand und mit Aether aufgenommen wurde. Ueber Chlorcalcium getrocknet, wurde der Aether alsdann abdestillirt und der dicke braune Rückstand der ersten Destillation unterworfen. Es ging hierbei eine noch dunkelgefärbte ölige Substanz über, die schliesslich nur durch sehr starkes Erhitzen aus der braunen, Zesetzungsprodukte enhaltenden, Masse ausgetrieben werden konnte. Nach mehrmaliger Fraktionirung erhielt ich bei 198° bis 199° ein schön klares, etwas gelbliches Oel von wiederlichem phenolartigem Geruch, welches in einer Kältemischung zu grossen monoklinoëdrischen Tafeln und Prismen erstarrte, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder schmolzen. Die Analyse dieses Körpers gab mir folgende Zahlen:

I. 0.1167 Gr. Substz. lieferten:
0.3327 CO_2 und 0.0801 OH_2.

II. 0.1476 Gr. Substz. lieferten:
0.4269 CO_2 und 0.1038 OH_2.

Gefunden:		Berechnet nach der Formel.
I.	II.	C_7 H_8 O.
C = 77.72	77.57	77.77
H = 7.65	7.60	7.40
O = —	—	14.83
		100.00.

Dieses Kresol, dessen Hauptmasse fast ausschliesslich bei 198° überdestillirte, zersetzt sich bei der Destillation an der Luft stets etwas, es bleibt ein kleiner schwarzbrauner Rückstand. Es ist schwerer als Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich, und giebt mit Eisenchlorid eine

wunderschön blaue Färbung. Dem Licht ausgesetzt, ist an dem reinen Präparat erst nach langer Zeit eine kleine Farbenveränderung wahrzunehmen, die sich dagegen bei nur wenig unreinem Zustande sehr bald bemerklich macht, und schliesslich vollständig in Schwarz übergeht. Der Schmelzpunkt der Kristalle wurde bei 35.0° gefunden, nahezu übereinstimmend mit dem von Körner angegebenen (35.5°), wie überhaupt mein Kresol mit dem von Körner zur Darstellung seines Methyläthers angewanden, als vollkommen identisch zu betrachten ist.

Bezüglich des chromsauren Diazotoluols muss ich noch bemerken, dass es alle die leichte Zersetzbarkeit der Diazokörper überhaupt, im höchsten Maasse besitzt; dass es im feuchten Zustande schon nach kurzem Stehen Gasblasen (wahrscheinlich Stickstoff) entwickelt und trocken bei Reibung oder Stoss explodirt. Indem man daher beim Filtriren das etwaige Trockenwerden zu verhindern sucht, darf man aber auch bei dem Auswaschen nicht zuviel Wasser anwenden, da der Körper gar nicht so sehr unlöslich in reinem Wasser ist.

Nach dieser Methode habe ich eine ziemlich gute Ausbeute an reinem Kresol erhalten; 350 Gramm Toluidin lieferten mir beispielsweise 115 Gramm desselben, also ungefähr 33 Procent.

Aetherbildung des Kresols.

Die Vorgänge die bei der Aetherificirung der Phenole im Allgemeinen in Betracht kommen, sind ziemlich einfacher Natur. Wir wissen, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe sich leicht gegen Metalle austauscht, und dass diese Metalle bei geeigneter Behandlung mit der Halloidverbindung eines Alkohol- oder Säureradicals, diesen letzteren ohne Schwierigkeit ihren Platz überlassen und sich mit dem betreffenden Halloid verbinden. Auf diese Weise gelang es Cahours zuerst einige Aether des Phenols im engeren Sinne darzustellen; indess ist dies nicht die einzige Methode, die mit Erfolg anzuwenden ist. Cahours stellte z. B. viel früher, als er die eben angegebene Methode noch nicht kannte, das Anisol (Methylphenol) dar, durch Destillation von Anissäure mit Baryt, wodurch dieselbe glatt ab in Kohlensäure und Anisol zerfiel.

Ebenso wurde von Baly das Phenetol (Aethylphenol) erhalten und in neuerer Zeit von Hlasiwetz ein, dem Phenetol wahrscheinlich identisches Produkt, das Phlorol, durch Destillation einerseits von Aethylsalicylsäure und andererseits von Phloretinsäure mit Baryt. Eine andere, wenn auch zur Darstellung grösserer Mengen nicht zu empfehlende, so doch immerhin theoretisch wichtige Darstellungsweise beruht auf dem Princip der Austauschung der Gruppe SHO_3 gegen OH, wie es schon bei Gelegenheit der Wurtz'schen Darstellung des Kresols erörtert wurde. Man schmilzt die Sulfoverbindung des Aethylbenzols z. B. mit Kalihydrat und erhält auf diese Weise das Aethylphenol.

Im letzten Jahre wurden nun auch Aether bekannt die das Molekühl des Phenols zweimal enthalten. Lippmann *) liess das Bromid des zweiatomigen Aethylens auf Phenol wirken und erhielt so das Aethylendiphenol, fast zu gleicher Zeit mit Burr **) der es auf dieselbe Weise erhalten hatte. Bei Einwirkung eines dreiatomigen Alkoholradicals würde man unstreitig zu einem Triphenoläther gelangen können. Die dem Phenol analoge Constitution des Kresols berechtigt nun zu der Annahme eines gleichen Verhaltens, wie es denn auch in der That sich bewiesen hat. Körner ***) stellte den dem Anisol entsprechenden Methyläther des Kresols zuerst dar, durch Einwirkung von Jodmethyl und etwas Methylalkohl auf Kresolkali. Der auf diese Weise gewonnene Aether war ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser und von aromatischem, dem Anisol ähnlichem Geruch. Sein Siedepunkt wird bei 174° angegeben, das Anisol siedet bei 152°. Durch Oxydation dieses Methylkresols mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entstand daraus die Methylparaoxybenzoësäure, die nachgewiesenermassen mit Anissäure identisch ist. Der Vorgang hierbei war einfach der Art, dass die zum Kresolrest gehörige Methylgruppe in die Karboxylgruppe umgewandelt wurde.

$$\underset{\text{Methylkresol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O\,.\,CH_3\end{cases}} \quad — \quad \underset{\text{Anissäure.}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\O\,.\,CH_3\end{cases}}$$

Ih habe nun auf ähnlichem Wege noch drei weitere Aether dargestellt und auch von ihnen die Oxydation versucht;

*) Compt. rend. 68. 1269.
**) Zeitschrift f. Ch. V. 165.
***) Bull d. l'Acad. Royale de Belg. XXIV.

leider aber konnte ich nur bei einem derselben zu einem genügenden Resultat gelangen.

Aethylkresoläther.
$C_6 H_4 . CH_3 . O . C_2 H_5$

Derselbe bildet sich sehr leicht nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4 . CH_3 OH + HKO + IC_2 H_5 = C_6 H_4 . CH_3 . OC_2 H_5 + IK + OH_2$$

Um ihn hiernach zu gewinnen, brachte ich zu geschmolzenem Kresol die durch die Gleichung erforderte Menge an feingeriebenem reinem Kalihydrat, indem ich das Kölbchen, worin die Reaction vorgenommen wurde, in Wasser stellte um Erwärmung möglichst zu verhüten. Unter Wasserbildung entstand ein rother kristallinischer Körper, das schon erwähnte Kresolkali. Das Kölbchen wurde alsdann mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, durch den einmal ein mit Hahn verschener Tichter und dann eine mit einem Rückflusskühler in Verbindung stehende Röhre gesteckt wurde. Die in dem Trichter enthaltene erforderliche Menge Jodäthyl wurde langsam auf das Kresolkali tröpfen gelassen, wobei stets Sorge getragen wurde, eine Erwärmung der Masse zu verhüten. Nachdem alles Jodäthyl verbraucht war, wurde im Wasserbad langsam auf 100° erhitzt, wobei sich ein starkes Aufschäumen der Masse bemerklich machte. So lange dies dauerte, wurde die gleiche Temperatur beibehalten und als sich nach und nach die zähe Consistenz der Masse in einen flüssigen Zustand aufgelöst hatte, wurde noch zur Beendigung der Reaction im Oelbad auf 130° erhitzt und dies zwar wieder so lange, bis sich keine Einwirkung durch Aufschäumen mehr bemerklich machte. Die Masse wurde danach mit Wasser und verdünnter Natronlauge, zur Entfernung des Jodkaliums und des noch unverändert gebliebenen Kresols, mehrere Male ausgewaschen, wobei eine Anzahl bräunlicher Bläschen obenauf schwammen, die mit Aether ausgezogen wurden. Das wenig gefärbte Extrakt wurde über Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Abdestilliren des Aethers hiervon restirende Theil der fraktionirten Destillation unterworfen. Das hierbei zwischen 188° und 189° übergehende Destillat wurde gesondert aufgefangen. Es war eine farblose, ölartige, aromatisch anisartig riechende Flüssigkeit, deren Analyse, die, wie überhaupt alle bei dieser Arbeit ausgeführten,

mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom bewerkstelligt wurde, folgende Bestimmung ergab:

I. 0.1726 Gramm Substz. ergaben:
0.5029 Gr. CO_2 und 0.1364 Gr. OH_2.

II. 0.1598 Gramm Substz. gaben:
0.4632 Gr. CO_2 und 0.1272 Gr. OH_2.

Entsprechend:

	Gefunden:		Berechnet nach der Formel:
	I.	II.	$C_9\ H_{12}\ O$
C =	79.40	79.00	79.42
H =	8.78	8.84	8.82
O =	—	—	11.76
			100.00

Der Aethylkresoläther gleicht dem entsprechenden Derivat des Phenols in vieler Beziehung. Ausser den schon angegebenen Eigenschaften hat er noch das mit ihm gemein, dass er unlöslich in Wasser, leichter wie dieses und löslich in Alkohol und Aether ist. Sein Siedepunkt ist dagegen ziemlich weit entfernt von dem des Phenetols, er siedet bei 188°, das Letztre bei 172°. Die Zersetzung bei der Destillation ist sehr gering; er ist auf keine Weise zum Erstarren zu bringen. Sein spezifisches Gewicht bei 0° wurde zu 0.8744 gefunden, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur. Sein Oxydationsprodukt ist die:

Aethylparaoxybenzoesäure

$C_6\ H_4 . COOH . O . C_2\ H_5$

Wie schon bemerkt, wurde von Körner gelegentlich der Oxydation von Methylkresoläther die Anissäure erhalten und waren die Beziehungen dieser beiden Körper durch die dabei gesetzten Molekularformeln derselben veranschaulicht. Man konnte daher der Erwartung Raum geben, durch Oxydation des mit Methylkresol homologen Aethyläthers unter gleichen Bedingungen das der Anissäure Homologe, die Aethylparaoxybenzoesäure zu erhalten. Es musste dieselbe nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_6\ H_4 . CH_3 . OC_2\ H_5 + O_3 =$$
$$C_6\ H_4 . COOH . OC_2\ H_5 + OH_2$$

Behufs der Ausführung dieser Oxydation wurde ein Gemisch von Kaliumbichromat und Essigsäure dargestellt und

mit dem Volum der Letzteren an Wasser verdünnt, der Aethylkresoläther aufgegossen und das Ganze, mit einem Rückflusskühler verbunden, zum Kochen erhitzt. Nach Verlauf einiger Tage war alle Chromsäure reducirt und es schieden sich beim Erkalten der grünen Flüssigkeit kleine nadelförmige Kristalle darin aus. Diese wurden auf ein Filter geworfen und alsdann aus heissem Wasser umkristallisirt. Es fielen aus der, mit einer grossen Quantität Wasser hergestellten Lösung, sobald das Kochen aufhörte, eine Menge rein weisser Flocken aus, die sich unter dem Mikroscop als zu Büscheln vereinigte Nädelchen darstellten. Dieser Körper war die Aethylparaoxybenzoesäure, wie die folgenden analytischen Belege und die Vergleichung mit den schon früher von anderer Seite hierüber gemachten Angaben beweisen; er war vor der Analyse über Schwefelsäure vollkommen getrocknet.

0.2242 Gramm Substz. lieferten:
0.5331 Gr. CO_2 und 0.2538 Gr. OH_2.

Dies entspricht:

Gefunden:	Berechnet nach der Formel. $C_9\ H_{10}\ O_3$
C = 64.87	65.06
H = 6.31	6.02
O = —	28.92
	100.00.

Die Aethylparaoxybenzoesäure, von der gelegentlich der Untersuchung des Baryumsalzes noch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht wurde, ist ihrem äusseren Ansehen nach der Anissäure sehr ähnlich, doch ist sie schwerer in Wasser löslich wie diese. Sie beginnt bei 140° zu sublimiren ohne Zersetzung zu erleiden; der Schmelzpunkt konnte aus diesem Grunde nicht genau bestimmt werden, er liegt ungefähr bei 194°. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich.

Ich habe nun einige Salze dieser Säure dargestellt, und dieselben zur Vergleichung mit den von Ladenburg und Fitz aus ihrer Aethylparaoxybenzoesäure dargestellten benutzt, leider aber konnte ich, aus Mangel an Material nur das Baryumsalz genauer untersuchen. Sie sind alle wesentlich durch gute Kristallisation ausgezeichnet und mit Ausnahme des Silbersalzes durchweg leicht löslich.

Aethylparaoxybenzoesaures Baryum.

$_2(C_6H_4 . O . C_2H_5 . CO_2.)$ Ba.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen der freien Säure in kochendem Barythydrat, oder auch wohl durch doppelte Umsetzung aus irgend einem anderen Salz. Es ist ein im warmem Wasser leicht löslicher Körper, der beim Erkalten der Lösung in kleinen Blättchen ausfiel, die unter dem Mikroscop keine deutliche Struktur erkennen liessen. Nach mehrmaligem Umkristallisiren und Trennen von dem kohlensauren Baryum durch Filtriren konnte das Salz zur Analyse verwand werden.

0.0607 Gramm Substz. gaben:
0.1024 Gr. CO_2 und 0.0233 Gr. OH_2

Eine Baryumbestimmung lieferte mir aus
0.1136 Gramm Substz. — 0.0559 Gr. S Ba O_4

Entsprechend:

Gefunden.		Berechnet nach der Formel. $_2(C_9 H_9 O_3)$ Ba.
C =	46.03	46.35
H =	4.30	3.90
Ba =	28.85	29.33
O =	—	20.42
		100.00

Das entsprechende Salz der Aethoxybenzoesäure kristallisirt in kuglich verwachsenen Kristallen und ist ebenfalls in heissem Wasser löslich.

Aethylparaoxybenzoesaures Silber.

Fügt man zu einer kochend heissen Lösung der freien Säure einige Tropfen salpetersaures Silber, so entsteht augenblicklich eine milchige Trübung, die, mit sehr viel Wasser gekocht, fast vollständig verschwindet. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich dann lange, weisse Nadeln aus, die, einige Tage dem Licht ausgesetzt, eine violette Färbung annehmen. Es sind diese das Silbersalz der Aethylparaoxybenzoesäure, das sich durch seine geringe Löslichkeit von den übrigen Salzen unterscheidet. Das aethoxybenzoesaure Silber verhält sich ähnlich; es kristallisirt in glänzend weissen zu Dendriten vereinigten Nadeln.

Aethylparaoxybenzoesaures Natrium.

Es ist dies ein in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, das erhalten wird, entweder durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronhydrat oder durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz mittels kohlensaurem Natrium. Im letzteren Falle wird der entstehende kohlensaure Baryt heiss abfiltrirt und das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen. So erhält man das Salz in kleinen, tafelförmigen, gut ausgebildeten Kristallen, die an der Luft rasch ihr Kristallwasser verlieren und trüb und undurchsichtig werden. Das aethoxybenzoesaure Natrium ist noch nicht in Kristallen erhalten worden, sondern nur in kristallinischen Krusten.

Aethylparaoxybenzoesaures Calcium.

Durch Zersetzung des Baryumsalzes mittels Chlorcalcium erhielt ich dieses Salz als einen kristallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroscop als aus büschelich vereinigten Nadeln bestehend erwies. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr unlöslich, leicht löslich in warmem, aus welcher Lösung sich beim Erkalten grössere Kristallnadeln ausscheiden. Beim Erwärmen des lufttrocknen Salzes in einem Glasröhrchen erhielt ich einen Wasserbeschlag, es enthält also Kristallwasser. Das aethoxybenzoesaure Calcium kommt in warzenförmigen Kristallanhäufungen vor.

Alle diese angegebenen Eigenschaften der freien Säure sowohl, als auch der Salze derselben, lassen keinen Zweifel über die Identität mit der in neuerer Zeit von Ladenburg*) entdeckten und von ihm und Fitz**) später näher untersuchten Aethylparaoxybenzoesäure, die durch Erhitzen von paraoxybenzoesaurem Kalium mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120° erhalten wurde.

Die Bildung sowohl dieser Säure als auch der Anissäure, welche beide der Parareihe angehören, gestattet uns leicht eine Bestimmung über die relative Stellung der beiden im Kresol abgesondert vorkommenden Gruppen OH und CH_3 zueinander, auf die von Kekulé mit so günstigem Erfolg ange-

---

*) Ann Ch. Ph. 141. 246.
**) ibid. 141. 254.

wandte Weise. Es ist bekannt, dass Kekulé an dem, aromatischen Verbindungen zu Grunde gelegten Benzol durch Vertreten lassen der Wasserstoffe durch Elemente oder Radicale, die Entstehung der sämmtlichen hierhergehörigen Körper abzuleiten versucht und dass eine solche Ableitung sich fast bei allen bis jetzt näher bekannten aromatischen Substanzen bewerkstelligen liess. Es ist weiter bekannt, dass er die Isomerien von Verbindungen lediglich in der verschiedenen relativen Stellung der Elemente oder Gruppen zu einander als begründet betrachtet. Einen Theil einer derartigen Erklärung haben wir bereits bei Besprechung der Isomerie des Kresols, Anisols und Benzylalkohols in Anwendung gebracht. Damals fanden wir, dass die Verschiedenheit der drei Körper darin zu suchen sei, dass einmal die Hydroxylgruppe entweder in dem Benzolkern oder in die Methylgruppe eintrat, dann auch dass die Methylgruppe entweder in dem Benzolkern oder in der Hydroxylgruppe Wasserstoff vertreten habe. Etwas anders gestalltet sich jedoch die Erklärung der Isomerie der drei Oxybenzoesäuren, auf die wir, als mit unserer oben aufgestellten Behauptung zusammenhängend, etwas näher eingehen wollen. Wir haben es hier nicht mit einer Ersetzung der Wasserstoffe in den verschiedenen Gruppen zu thun, sondern es ist in allen Fällen nur der Wasserstoff des Benzols der durch das Karboxyl und Hydroxyl vertreten ist. Es ist daher die Verschiedenheit der drei erwähnten Körper nur dadurch zu erklären, dass diese zwei Gruppen entweder näher oder entfernter zu einander zu stehen kommen und zwar wird dabei von Kekulé von einer constanten Stellung der Karboxylgruppe gegenüber der variabelen der Hydroxylgruppe ausgegangen. Man unterscheidet nun eine Ortho,- Meta- und Parastellung und bezeichnet nach Kekulé, wenn die Stellung der Karboxylgrupe als 1 angenommen wird, diejenige der Hydroxylgruppe in der Orthoreihe mit 4, in der Metareihe mit 3 und in der Parareihe mit 2. Es wäre demnach die Stellung des Karboxyls zu dem Hydroxyl in der Paraoxybenzoesäure = 1 : 2; ebenso natürlich in der Aethylparaoxybenzoesäure, wo der Hydroxylwasserstoff durch das Radical Aethyl ersetzt ist. Wir müssen daher, wenn wir uns die Entstehung der Aethylparaoxybenzoesäure aus Kresol vergegenwärtigen, ohne Zweifel die Hydroxylgruppe dieses letzteren in die Parastellung bringen, während das Methyl den Platz des Karboxyls einnimmt.

wunderschön blaue Färbung. Dem Licht ausgesetzt, ist an dem reinen Präparat erst nach langer Zeit eine kleine Farbenveränderung wahrzunehmen, die sich dagegen bei nur wenig unreinem Zustande sehr bald bemerklich macht, und schliesslich vollständig in Schwarz übergeht. Der Schmelzpunkt der Kristalle wurde bei 35.0° gefunden, nahezu übereinstimmend mit dem von Körner angegebenen (35.5°), wie überhaupt mein Kresol mit dem von Körner zur Darstellung seines Methyläthers angewanden, als vollkommen identisch zu betrachten ist.

Bezüglich des chromsauren Diazotoluols muss ich noch bemerken, dass es alle die leichte Zersetzbarkeit der Diazokörper überhaupt, im höchsten Maasse besitzt; dass es im feuchten Zustande schon nach kurzem Stehen Gasblasen (wahrscheinlich Stickstoff) entwickelt und trocken bei Reibung oder Stoss explodirt. Indem man daher beim Filtriren das etwaige Trockenwerden zu verhindern sucht, darf man aber auch bei dem Auswaschen nicht zuviel Wasser anwenden, da der Körper gar nicht so sehr unlöslich in reinem Wasser ist.

Nach dieser Methode habe ich eine ziemlich gute Ausbeute an reinem Kresol erhalten; 350 Gramm Toluidin lieferten mir beispielsweise 115 Gramm desselben, also ungefähr 33 Procent.

Aetherbildung des Kresols.

Die Vorgänge die bei der Aetherificirung der Phenole im Allgemeinen in Betracht kommen, sind ziemlich einfacher Natur. Wir wissen, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe sich leicht gegen Metalle austauscht, und dass diese Metalle bei geeigneter Behandlung mit der Halloidverbindung eines Alkohol- oder Säureradicals, diesen letzteren ohne Schwierigkeit ihren Platz überlassen und sich mit dem betreffenden Halloid verbinden. Auf diese Weise gelang es Cahours zuerst einige Aether des Phenols im engeren Sinne darzustellen; indess ist dies nicht die einzige Methode, die mit Erfolg anzuwenden ist. Cahours stellte z. B. viel früher, als er die eben angegebene Methode noch nicht kannte, das Anisol (Methylphenol) dar, durch Destillation von Anissäure mit Baryt, wodurch dieselbe glatt ab in Kohlensäure und Anisol zerfiel.

Ebenso wurde von Baly das Phenetol (Aethylphenol) erhalten und in neuerer Zeit von Hlasiwetz ein, dem Phenetol wahrscheinlich identisches Produkt, das Phlorol, durch Destillation einerseits von Aethylsalicylsäure und andererseits von Phloretinsäure mit Baryt. Eine andere, wenn auch zur Darstellung grösserer Mengen nicht zu empfehlende, so doch immerhin theoretisch wichtige Darstellungsweise beruht auf dem Princip der Austauschung der Gruppe SHO_3 gegen OH, wie es schon bei Gelegenheit der Wurtz'schen Darstellung des Kresols erörtert wurde. Man schmilzt die Sulfoverbindung des Aethylbenzols z. B. mit Kalihydrat und erhält auf diese Weise das Aethylphenol.

Im letzten Jahre wurden nun auch Aether bekannt die das Molekühl des Phenols zweimal enthalten. Lippmann *) liess das Bromid des zweiatomigen Aethylens auf Phenol wirken und erhielt so das Aethylendiphenol, fast zu gleicher Zeit mit Burr **) der es auf dieselbe Weise erhalten hatte. Bei Einwirkung eines dreiatomigen Alkoholradicals würde man unstreitig zu einem Triphenoläther gelangen können. Die dem Phenol analoge Constitution des Kresols berechtigt nun zu der Annahme eines gleichen Verhaltens, wie es denn auch in der That sich bewiesen hat. Körner ***) stellte den dem Anisol entsprechenden Methyläther des Kresols zuerst dar, durch Einwirkung von Jodmethyl und etwas Methylalkohl auf Kresolkali. Der auf diese Weise gewonnene Aether war ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser und von aromatischem, dem Anisol ähnlichem Geruch. Sein Siedepunkt wird bei 174° angegeben, das Anisol siedet bei 152°. Durch Oxydation dieses Methylkresols mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entstand daraus die Methylparaoxybenzoësäure, die nachgewiesenermassen mit Anissäure identisch ist. Der Vorgang hierbei war einfach der Art, dass die zum Kresolrest gehörige Methylgruppe in die Karboxylgruppe umgewandelt wurde.

$$\underset{\text{Methylkresol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O\,.\,CH_3\end{cases}} \quad — \quad \underset{\text{Anissäure.}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\O\,.\,CH_3\end{cases}}$$

Ih habe nun auf ähnlichem Wege noch drei weitere Aether dargestellt und auch von ihnen die Oxydation versucht;

*) Compt. rend. 68. 1269.
**) Zeitschrift f. Ch. V. 165.
***) Bull d. l'Acad. Royale de Belg. XXIV.

leider aber konnte ich nur bei einem derselben zu einem genügenden Resultat gelangen.

Aethylkresoläther.

$C_6 H_4 . CH_3 . O . C_2 H_5$

Derselbe bildet sich sehr leicht nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4 . CH_3 OH + HKO + IC_2 H_5 = C_6 H_4 . CH_3 . OC_2 H_5 + IK + OH_2$$

Um ihn hiernach zu gewinnen, brachte ich zu geschmolzenem Kresol die durch die Gleichung erforderte Menge an feingeriebenem reinem Kalihydrat, indem ich das Kölbchen, worin die Reaction vorgenommen wurde, in Wasser stellte um Erwärmung möglichst zu verhüten. Unter Wasserbildung entstand ein rother kristallinischer Körper, das schon erwähnte Kresolkali. Das Kölbchen wurde alsdann mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, durch den einmal ein mit Hahn verschener Tichter und dann eine mit einem Rückflusskühler in Verbindung stehende Röhre gesteckt wurde. Die in dem Trichter enthaltene erforderliche Menge Jodäthyl wurde langsam auf das Kresolkali tropfen gelassen, wobei stets Sorge getragen wurde, eine Erwärmung der Masse zu verhüten. Nachdem alles Jodäthyl verbraucht war, wurde im Wasserbad langsam auf 100° erhitzt, wobei sich ein starkes Aufschäumen der Masse bemerklich machte. So lange dies dauerte, wurde die gleiche Temperatur beibehalten und als sich nach und nach die zähe Consistenz der Masse in einen flüssigen Zustand aufgelöst hatte, wurde noch zur Beendigung der Reaction im Oelbad auf 130° erhitzt und dies zwar wieder so lange, bis sich keine Einwirkung durchAufschäumen mehr bemerklich machte. Die Masse wurde danach mit Wasser und verdünnter Natronlauge, zur Entfernung des Jodkaliums und des noch unverändert gebliebenen Kresols, mehrere Male ausgewaschen, wobei eine Anzahl bräunlicher Bläschen obenauf schwammen, die mit Aether ausgezogen wurden. Das wenig gefärbte Extrakt wurde über Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Abdestilliren des Aethers hiervon restirende Theil der fraktionirten Destillation unterworfen. Das hierbei zwischen 188° und 189° übergehende Destillat wurde gesondert aufgefangen. Es war eine farblose, ölartige, aromatisch anisartig riechende Flüssigkeit, deren Analyse, die, wie überhaupt alle bei dieser Arbeit ausgeführten,

mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom bewerkstelligt wurde, folgende Bestimmung ergab:

I. 0.1726 Gramm Substz. ergaben:
0.5029 Gr. CO_2 und 0.1364 Gr. OH_2.

II. 0.1598 Gramm Substz. gaben:
0.4632 Gr. CO_2 und 0.1272 Gr. OH_2.

Entsprechend:

	Gefunden:		Berechnet nach der Formel:
	I.	II.	$C_9\ H_{12}\ O$
C =	79.40	79.00	79.42
H =	8.78	8.84	8.82
O =	—	—	11.76
			100.00

Der Aethylkresoläther gleicht dem entsprechenden Derivat des Phenols in vieler Beziehung. Ausser den schon angegebenen Eigenschaften hat er noch das mit ihm gemein, dass er unlöslich in Wasser, leichter wie dieses und löslich in Alkohol und Aether ist. Sein Siedepunkt ist dagegen ziemlich weit entfernt von dem des Phenetols, er siedet bei 188°, das Letztre bei 172°. Die Zersetzung bei der Destillation ist sehr gering; er ist auf keine Weise zum Erstarren zu bringen. Sein spezifisches Gewicht bei 0° wurde zu 0.8744 gefunden, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur. Sein Oxydationsprodukt ist die:

Aethylparaoxybenzoesäure

$C_6\ H_4\ .\ COOH\ .\ O\ .\ C_2\ H_5$

Wie schon bemerkt, wurde von Körner gelegentlich der Oxydation von Methylkresoläther die Anissäure erhalten und waren die Beziehungen dieser beiden Körper durch die dabei gesetzten Molekularformeln derselben veranschaulicht. Man konnte daher der Erwartung Raum geben, durch Oxydation des mit Methylkresol homologen Aethyläthers unter gleichen Bedingungen das der Anissäure Homologe, die Aethylparaoxybenzoesäure zu erhalten. Es musste dieselbe nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_6\ H_4\ .\ CH_3\ .\ OC_2\ H_5 + O_3 =$$
$$C_6\ H_4\ .\ COOH\ .\ OC_2\ H_5 + OH_2$$

Behufs der Ausführung dieser Oxydation wurde ein Gemisch von Kaliumbichromat und Essigsäure dargestellt und

mit dem Volum der Letzteren an Wasser verdünnt, der Aethylkresoläther aufgegossen und das Ganze, mit einem Rückflusskühler verbunden, zum Kochen erhitzt. Nach Verlauf einiger Tage war alle Chromsäure reducirt und es schieden sich beim Erkalten der grünen Flüssigkeit kleine nadelförmige Kristalle darin aus. Diese wurden auf ein Filter geworfen und alsdann aus heissem Wasser umkristallisirt. Es fielen aus der, mit einer grossen Quantität Wasser hergestellten Lösung, sobald das Kochen aufhörte, eine Menge rein weisser Flocken aus, die sich unter dem Mikroscop als zu Büscheln vereinigte Nädelchen darstellten. Dieser Körper war die Aethylparaoxybenzoesäure, wie die folgenden analytischen Belege und die Vergleichung mit den schon früher von anderer Seite hierüber gemachten Angaben beweisen; er war vor der Analyse über Schwefelsäure vollkommen getrocknet.

0.2242 Gramm Substz. lieferten:
0.5331 Gr. CO_2 und 0.2538 Gr. OH_2.

Dies entspricht:

Gefunden:	Berechnet nach der Formel. $C_9\ H_{10}\ O_3$
C = 64.87	65.06
H = 6.31	6.02
O = —	28.92
	100.00.

Die Aethylparaoxybenzoesäure, von der gelegentlich der Untersuchung des Baryumsalzes noch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht wurde, ist ihrem äusseren Ansehen nach der Anissäure sehr ähnlich, doch ist sie schwerer in Wasser löslich wie diese. Sie beginnt bei 140° zu sublimiren ohne Zersetzung zu erleiden; der Schmelzpunkt konnte aus diesem Grunde nicht genau bestimmt werden, er liegt ungefähr bei 194°. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich.

Ich habe nun einige Salze dieser Säure dargestellt, und dieselben zur Vergleichung mit den von Ladenburg und Fitz aus ihrer Aethylparaoxybenzoesäure dargestellten benutzt, leider aber konnte ich, aus Mangel an Material nur das Baryumsalz genauer untersuchen. Sie sind alle wesentlich durch gute Kristallisation ausgezeichnet und mit Ausnahme des Silbersalzes durchweg leicht löslich.

Aethylparaoxybenzoesaures Baryum.

$_2(C_6H_4 . O . C_2H_5 . CO_2.) Ba.$

Man erhält dieses Salz durch Auflösen der freien Säure in kochendem Barythydrat, oder auch wohl durch doppelte Umsetzung aus irgend einem anderen Salz. Es ist ein im warmem Wasser leicht löslicher Körper, der beim Erkalten der Lösung in kleinen Blättchen ausfiel, die unter dem Mikroscop keine deutliche Struktur erkennen liessen. Nach mehrmaligem Umkristallisiren und Trennen von dem kohlensauren Baryum durch Filtriren konnte das Salz zur Analyse verwand werden.

0.0607 Gramm Substz. gaben:
0.1024 Gr. CO_2 und 0.0233 Gr. OH_2

Eine Baryumbestimmung lieferte mir aus
0.1136 Gramm Substz. — 0.0559 Gr. $S Ba O_4$

Entsprechend:

Gefunden.		Berechnet nach der Formel. $_2(C_9 H_9 O_3) Ba.$
C =	46.03	46.35
H =	4.30	3.90
Ba =	28.85	29.33
O =	—	20.42
		100.00

Das entsprechende Salz der Aethoxybenzoesäure kristallisirt in kuglich verwachsenen Kristallen und ist ebenfalls in heissem Wasser löslich.

Aethylparaoxybenzoesaures Silber.

Fügt man zu einer kochend heissen Lösung der freien Säure einige Tropfen salpetersaures Silber, so entsteht augenblicklich eine milchige Trübung, die, mit sehr viel Wasser gekocht, fast vollständig verschwindet. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich dann lange, weisse Nadeln aus, die, einige Tage dem Licht ausgesetzt, eine violette Färbung annehmen. Es sind diese das Silbersalz der Aethylparaoxybenzoesäure, das sich durch seine geringe Löslichkeit von den übrigen Salzen unterscheidet. Das aethoxybenzoesaure Silber verhält sich ähnlich; es kristallisirt in glänzend weissen zu Dendriten vereinigten Nadeln.

Aethylparaoxybenzoesaures Natrium.

Es ist dies ein in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, das erhalten wird, entweder durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronhydrat oder durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz mittels kohlensaurem Natrium. Im letzteren Falle wird der entstehende kohlensaure Baryt heiss abfiltrirt und das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen. So erhält man das Salz in kleinen, tafelförmigen, gut ausgebildeten Kristallen, die an der Luft rasch ihr Kristallwasser verlieren und trüb und undurchsichtig werden. Das aethoxybenzoesaure Natrium ist noch nicht in Kristallen erhalten worden, sondern nur in kristallinischen Krusten.

Aethylparaoxybenzoesaures Calcium.

Durch Zersetzung des Baryumsalzes mittels Chlorcalcium erhielt ich dieses Salz als einen kristallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroscop als aus büschelich vereinigten Nadeln bestehend erwies. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr unlöslich, leicht löslich in warmem, aus welcher Lösung sich beim Erkalten grössere Kristallnadeln ausscheiden. Beim Erwärmen des lufttrocknen Salzes in einem Glasröhrchen erhielt ich einen Wasserbeschlag, es enthält also Kristallwasser. Das aethoxybenzoesaure Calcium kommt in warzenförmigen Kristallanhäufungen vor.

Alle diese angegebenen Eigenschaften der freien Säure sowohl, als auch der Salze derselben, lassen keinen Zweifel über die Identität mit der in neuerer Zeit von Ladenburg*) entdeckten und von ihm und Fitz**) später näher untersuchten Aethylparaoxybenzoesäure, die durch Erhitzen von paraoxybenzoesaurem Kalium mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120° erhalten wurde.

Die Bildung sowohl dieser Säure als auch der Anissäure, welche beide der Parareihe angehören, gestattet uns leicht eine Bestimmung über die relative Stellung der beiden im Kresol abgesondert vorkommenden Gruppen OH und CH_3 zueinander, auf die von Kekulé mit so günstigem Erfolg ange-

*) Ann Ch. Ph. 141. 246.
**) ibid. 141. 254.

wandte Weise. Es ist bekannt, dass Kekulé an dem, aromatischen Verbindungen zu Grunde gelegten Benzol durch Vertreten lassen der Wasserstoffe durch Elemente oder Radicale, die Entstehung der sämmtlichen hierhergehörigen Körper abzuleiten versucht und dass eine solche Ableitung sich fast bei allen bis jetzt näher bekannten aromatischen Substanzen bewerkstelligen liess. Es ist weiter bekannt, dass er die Isomerien von Verbindungen lediglich in der verschiedenen relativen Stellung der Elemente oder Gruppen zu einander als begründet betrachtet. Einen Theil einer derartigen Erklärung haben wir bereits bei Besprechung der Isomerie des Kresols, Anisols und Benzylalkohols in Anwendung gebracht. Damals fanden wir, dass die Verschiedenheit der drei Körper darin zu suchen sei, dass einmal die Hydroxylgruppe entweder in dem Benzolkern oder in die Methylgruppe eintrat, dann auch dass die Methylgruppe entweder in dem Benzolkern oder in der Hydroxylgruppe Wasserstoff vertreten habe. Etwas anders gestalltet sich jedoch die Erklärung der Isomerie der drei Oxybenzoesäuren, auf die wir, als mit unserer oben aufgestellten Behauptung zusammenhängend, etwas näher eingehen wollen. Wir haben es hier nicht mit einer Ersetzung der Wasserstoffe in den verschiedenen Gruppen zu thun, sondern es ist in allen Fällen nur der Wasserstoff des Benzols der durch das Karboxyl und Hydroxyl vertreten ist. Es ist daher die Verschiedenheit der drei erwähnten Körper nur dadurch zu erklären, dass diese zwei Gruppen entweder näher oder entfernter zu einander zu stehen kommen und zwar wird dabei von Kekulé von einer constanten Stellung der Karboxylgruppe gegenüber der variabelen der Hydroxylgruppe ausgegangen. Man unterscheidet nun eine Ortho,- Meta- und Parastellung und bezeichnet nach Kekulé, wenn die Stellung der Karboxylgrupe als 1 angenommen wird, diejenige der Hydroxylgruppe in der Orthoreihe mit 4, in der Metareihe mit 3 und in der Parareihe mit 2. Es wäre demnach die Stellung des Karboxyls zu dem Hydroxyl in der Paraoxybenzoesäure = 1:2; ebenso natürlich in der Aethylparaoxybenzoesäure, wo der Hydroxylwasserstoff durch das Radical Aethyl ersetzt ist. Wir müssen daher, wenn wir uns die Entstehung der Aethylparaoxybenzoesäure aus Kresol vergegenwärtigen, ohne Zweifel die Hydroxylgruppe dieses letzteren in die Parastellung bringen, während das Methyl den Platz des Karboxyls einnimmt.

In neuster Zeit ist nun von Richter*) auf Grund ausgeführter Versuche, die obige Annahme über die gegenseitige Stellung der Gruppen im Molekül in Etwas modificirt worden, so dass er annimmt in der Parareihe stehe das Hydroxyl dem Karboxyl nicht zur Seite, sondern gerade diametral gegenüber, während es in der Orthoreihe ganz nahe demselben an Platz 2 stehe. Wir müssten also hiernach in dem Kresol die Stellung 1 : 4 annehmen. Welche von beiden Stellungen als die richtige zu bezeichnen sei, wird indess schwerlich zu sagen sein; es können derartige Annahmen bis jetzt nur als solche betrachtet werden, deren Möglichkeit, weil durch Versuche immerhin noch nicht strict nachweisbar, je nach der einen oder anderen Auffassungsweise als zweifelhaft hingestellt werden kann, die indessen doch zum Mindesten den Nutzen bringen, dass es gelingt, verschiedene Körper auf Grund eines uns wahrscheinlich scheinenden inneren Zusammenhanges unter eine Kategorie zu subsummiren.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Aethylparaoxybenzoesäure mit einer grossen Anzahl von Körpern isomer ist, wie mit dem Paraoxybenzoesäure-Aethyläther, der Aethylsalicylsäure, der Aethoxybenzoesäure, dem Oxybenzoesäure-Aethyläther; ferner mit den Dimethyläthern der drei Oxybenzoesäuren, der Phloretinsäure, Cresoxacetsäure und den Methylparaoxy-Alphatoluylsäure.

Aethylendikresoläther.

$2(C_6 H_4 . CH_3) O_2 . C_2 H_4$.

Die Darstellung dieses Aethers ist im Wesentlichen die des Aethyläthers. Die folgende Gleichung:

$$2 (C_6 H_4 . CH_3 . OH) + 2 (HKO) + Br_2 C_2 H_4 =$$
$$2 (C_6 H_4 . CH_3) O_2 C_2 H_4 + 2 (BrK) + 2 (H_2O).$$

verlangt auf ein Molekül Bromäthylen zwei Moleküle Kresolkali und das gebildete Produkt enthält zwei Moleküle Kresol durch das eine Aethylenmolekül verbunden. Es wurde auch diese Darstellung in dem vorhin schon näher beschriebenen Apparat vorgenommen und das Endresultat davon war ein fester kristallinischer Körper. Nach Entfernung des Bromkaliums durch Waschen mit Wasser wurde derselbe in kochendem Alkohol gelöst und von dem anhaftenden Schmutz abfiltrirt. Es musste dabei ein mit heissem Wasser umgebenes Filter

*) Zeitschrift f. Ch. V. 456.

angewandt werden, da sich, sobald nur kurze Zeit das Kochen der Lösung aufgehört hatte, der Körper in irisirenden weissen Kristallblättchen ausschied. Durch zweimaliges Umkristallisiren konnte derselbe sehr schön rein erhalten werden. Die sich ausscheidenden Kristallblättchen zeigten unter dem Mikroscop die Struktur einer rhombischen Tafel, an der bei grösseren Exemplaren, wie sie durch langsames Verdunsten des Alkohol erhalten wurden, sich auch noch deutlich die seitlichen Prismenflächen wahrnehmen liessen. Die Analyse dieser, über Schwefelsäure getrockneten, ungemein leichten Kristalle führte zu folgenden Zahlen:

I. 0.1089 Gramm Substz. gaben:
0.3179Gr. CO_2 und 0.0759 Gr. OH_2.
II. 0.1404 Gramm Substz. gaben:
0.4071 Gr. CO_2 und 0.0947 Gr. OH_2.

Dies entspricht:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel:
	I.	II.	$C_{16}\ H_{18}\ O_2$
C =	79.61	79.10	79.33
H =	7.70	7.49	7.43
O =	—	—	13.24
			100.00

Das Aethylendikresol ist in Wasser ganz unlöslich, ebenso in verdünnten Mineral- und organischen Säuren, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr leicht dagegen in kochendem Alkohol. Der Schmelzpunkt der rhombischen Kristalltafeln wurde bei 134.5°, der Siedepunkt nahe bei 297° gefunden. Das Merkwürdige dabei ist, dass trotz der sehr hohen Temperatur keine Zersetzung wahrzunehmen war; es ging eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit über die schon im Ablaufrohr wieder ankristallisirte. Der Körper ist sublimirbar und hat mit dem entsprechenden Phenolderivat einige Aehnlichkeit.

Versuche zur Oxydation des Aethylendikresols.

Das Ziel, welches ich bei der Vornahme der Oxydation dieses Aethers zu erstreben suchte, war durch Ersetzung der beiden Methylgruppen durch zwei Karboxyle, womöglich Phtalsäure oder die damit isomere Teraphtalsäure zu erhalten. Die Resultate die mir indessen die zu diesem Zweck angestellten Versuche lieferten, bestätigten meine Voraussicht nicht, indem

sie einmal an der grossen Resistenz des Aethers in ungelöstem Zustand, und dann in seiner leichten Zersetzbarkeit in gelöstem Zustand scheiterten. Trotzdem glaube ich diese, wenn auch nur negativen, Resultate mittheilen zu können, da die Behandlung in verschiedener Weise vorgenommen und die zur Oxydation nöthigen Bedingungen, so weit es möglich war, erfüllt wurden.

In eine Oxydationsmischung von 2 Theilen Kaliumbichromat und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit dem doppelten Volum der Schwefelsäure an Wasser, wurden 4 Theile der sehr fein zerriebenen Substanz gebracht, und ähnlich der Oxydation des Aethyläthers am Rückflusskühler zum Kocken erhitzt. Lange Zeit zeigte sich keine Spur der Reduktion der Chromsäure, der Aether schwamm in Folge seines geringen Gewichts immer oben auf und musste durch öfteres Schütteln mit der Oxydationsmischung in engere Berührung gebracht werden; zum Theil sublimirte er auch bis in das Kühlrohr. Nach vierwöchentlicher Einwirkung trat endlich die Reduktion der Chromsäure ein, obgleich dem äusseren Ansehen nach an dem Aether nichts verändert erschien. Trotzdem wurde derselbe durch das Filter von der Flüssigkeit getrennt und beide Theile auf etwaige vorhandene Oxydationsprodukte untersucht. Die grüne Flüssigkeit ward mit Aether ausgezogen und dieser dann abdestillirt, wobei nicht der geringste Rückstand zu gewahren war; auch reagirte das Extrakt vollkommen neutral. Der feste Rückstand wurde mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung ausgekocht um die etwa vorhandene Säure zu lösen und von dem noch unveränderten Aether zu trennen. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure blieb aber alles klar und auch eingetrocknet erwies sich der Rückstand lediglich als unorganische Substanz. Es war daher offenbar, dass der rückständige Körper weiter nichts als die ursprüngliche Substanz war, was auch durch Umkristallisiren aus Alkohol bestätigt wurde.

Kein besseres Resultat zeigte ein Versuch mit sehr concentrirter Essigsäure und chromsaurem Kalium. Der Sauerstoff ging bei beiden Versuchen unbenutzt weg.

Nach diesen ungünstigen Ergebnissen versuchte ich nun, ein Mittel ausfindig zu machen, um den Körper in Lösung zu bekommen und ihm so die zur Einwirkung des Sauerstoffs günstigsten Bedingungen zu vermitteln. Alkohol konnte ich dazu nicht anwenden, denn sicher würde sich dieser zuerst

oxydirt und den Aether nicht in Lösung behalten haben, und da ich fand, dass Schwefelsäure noch das einzige lösende Reagenz war, so versuchte ich die Verdünnung derselben zu ermitteln, unter welcher eine solche Lösung ohne Zersetzung zu bewirken sei. Concentrirte Schwefelsäure löst den Aether nämlich schon in der Kälte unter starker Bräunung auf. In der als gewöhnliches Reagenz benutzten verdünnten Schwefelsäure trat selbst bei längerem Kochen keine Lösung ein und ich suchte daher durch Zutropfen von concentrirter Schwefelsäure den Grad der Concentration zu bestimmen, bei dem diese eintrat. Ich fand so dass sich nach Zusatz von ungefähr dem dreifachen Volum an concentrirter Säure der Aether ohne Bräunung löste und ein Versuch ihn hieraus wieder zu extrahiren, lieferte mir die ganze angewandte Menge unverändert wieder. Zur Herstellung eines Oxydationsversuchs mit dieser Lösung, ward nun zu einer grösseren Menge derselben unter Erwärmen auf ungefähr 30° ein Körnchen chromsaures Kalium gesetzt. Augenblicklich trat eine sehr heftige Reaktion ein, die Masse wurde bis in das vorgesetzte Kühlrohr geschleudert und färbte sich dunkelbraungrün. Nach Zusatz von noch drei Körnchen chromsauren Salzes ging diese Verfärbung rasch in fast Schwarzgrün über und es schieden sich einzelne humusartige Körper aus. Ich unterbrach daher jetzt die Reaktion und versuchte durch Ausziehen mit Aether etwa sich gebildet habende Säuren zu gewinnen; es hinterliess aber dieses nicht sauer reagirende Extrakt nur eine geringe Menge einer braunen, schmierigen Masse, die von gelösten Humussubstanzen herrühren mochte. Leider war mein Material auf diese Weise dermassen erschöpft, dass ich weitere Versuche in dieser Richtung nicht mehr ausführen konnte.

Acetylkresoläther.

$$C_6\,H_4\,.\,CH_3\,.\,O\,.\,C_2\,H_3\,O.$$

Seine Bildung wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$C_6\,H_4\,.\,CH_3\,.\,OH + HKO + C_2\,H_3\,O\,.\,Cl = C_6\,H_4\,.\,CH_3\,.\,OC_2\,H_3\,O + ClK + OH_2.$$

Er wurde hiernach auf folgende Weise erhalten: Zu der, in einem von Schnee umgebenen Kölbchen enthaltenen, Mischung von Kresol und Kalihydrat, in dem durch die Gleichung bedingten Verhältniss, wurde tropfenweise die erforderliche Menge von Chloracetyl hinzugefügt. Wie vorauszusehen war,

so ging die Vereinigung unter starkem Aufschäumen und Abgabe von Chloracetyl- und Salzsäuredämpfen vor sich. Es entstand eine gelblichbraune, schwerbewegliche Flüssigkeit, die zuerst im Wasserbad und dann im Oelbad auf 150° so lang erhitzt wurde als noch Gasentwicklung stattfand. Beim Auswaschen mit Wasser und Natronlauge schieden sich eine Menge kleiner bräunlicher Oeltröpfchen ab, die zu Boden sanken und sich zu einer braunen Schichte vereinigten. Der hiervon gewonnene ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine braune, zähe Masse, die bei der Fraktionirung ein gelblich gefärbtes, nicht gerade unangenehm riechendes Oel abgab, dessen Hauptmasse bei 208° bis 210° überging. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung desselben lieferte folgende Zahlen:

I. 0.2244 Gramm Substz.
0.6039 Gr. CO_2 und 0.1454 Gr. OH_2.
II. 0.1873 Gramm Substz.
0.5034 Gr. CO_2 und 0.1201 Gr. OH_2.

Entsprechend folgenden Werthen:

	Gefunden:		Berechnet nach der Formel:
	I.	II.	C_9 H_{10} O_2
C =	73.46	73.38	73.68
H =	7.11	7.11	6.70
O =	—	—	19.62
			100.00

Der Acethylkresoläther ist nicht kristallisirbar, er löst sich in Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure auf; in Wasser oder verdünnten Mineralsäuren ist er unlöslich. Sein Siedepunkt ist 209°, sein spezifisches Gewicht bei 0° wurde gefunden zu 1.0529, bezogen auf Wasser derselben Temperatur.

Versuche über die Oxydation des Acetylkresols.

Man kennt von den zwei isomeren Säuren der Paraoxybenzoësäure zwei Derivate, worin Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch das Radical Acetyl vertreten ist. Es sind dies die Acetoxybenzoesäure und die Acetylosalicylsäure, die durch Behandlung der betreffenden Oxybenzoesäuren oder deren Natriumsalz mit Chloracetyl bei einer Temperatur von 100° bis 110° erhalten wurden. Beide kristallisiren leicht.

Das jedenfalls auf gleiche Weise aus der Paraoxybenzoesäure darstellbare entsprechende Derivat glaubte ich nun unschwer durch Oxydation meines Acetylkresoläthers zu erhalten, da derselbe der Theorie nach ohne Zweifel dem Aethyl- und Methyläther vollständig gleich construirt gedacht werden muss. Im schlimmsten Falle dachte ich wenigstens die Paraoxybenzoesäure neben Essigsäure nachweisen zu können. Allein die hiernach ausgeführten Versuche haben mir keins der beiden Resultate geliefert und obgleich es mir ziemlich unerklärlich ist, musste ich mich doch mehrfach von der Unzulänglichkeit meiner Versuche überzeugen und darauf verzichten, noch Resultate zu erlangen, die meinen gehegten Erwartungen entsprechen möchten, um so mehr als auch schliesslich mein Material verbraucht war. Es mögen hier noch die zur Erreichung meines Zweckes angestellten Versuche einen Platz finden, und die leichte Zersetzbarkeit des Acetylkresols, an der sie sämmtlich scheiterten, constatiren.

In der als Reagenz benutzten verdünnten Essigsäure löste sich die Substanz beim Erwärmen sehr bald auf und bildete eine farblose Lösung. Bei Zusatz von nur einem Minimum von saurem chromsaurem Kalium, trat aber schon bei ganz gelinder Wärme Zersetzung ein unter Abscheidung brauner Humuskörper, während in der Kälte gar keine Einwirkung stattfand. Ein derartiger in der Mitte unterbrochener Versuch lieferte durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben, neben etwas gelöster Essigsäure weiter nichts als den noch unverändert gebliebenen Theil des angewandten Aethers, während die Humuskörper bei gleicher Behandlung einen neutral reagirenden, braunen, schmierigen Rückstand liessen.

Mit concentrirter Schwefelsäure trat schon in der Kälte Lösung und Zersetzung ein, in verdünnter Säure zeigte sich keins von beiden, selbst nicht beim Kochen. Ein Körnchen Kaliumbichromat rief dagegen sogleich eine sehr heftige Reaktion und Bildung der braunen Zersetzungsprodukte hervor.

Zu wenig besseren Resultaten führten dann noch mit übermangansaurem Kalium in alkalischer und saurer Lösung, angestellte Versuche. Es bildeten sich bei Anwendung sehr verdünnter Chamäleonlösung und tropfenweisem Zusatz derselben, auch nach kurzer Zeit Humuskörper und die hiervon getrennte Flüssigkeit hinterliess allerdings beim Verdampfen einen Rückstand, der sich beim Verbrennen als organisch

erwies und möglicherweise das Kaliumsalz einer Säure war, wegen seiner zu geringen Menge aber nicht weiter untersucht werden konnte.

Dieser letzte Umstand namentlich ist es, der mir die Erlangung des von mir Erzielten als weniger zweifelhaft erscheinen lässt und glaube ich sogar ziemlich sicher annehmen zu können, dass bei Anwendung weniger energischer Oxydationsmittel, wie z. B. gerade der in der Kälte anwendbaren verdünnten alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium schliesslich doch noch ein günstiges Resultat erzielt werden könne.

II.

Ueber die
Aetherificirung der Kresolsulfosäure.

Ueber die Körper, die durch Behandlung der Phenole im Allgemeinen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen und die man als Sulfosäuren bezeichnet hat, liegen mit Ausnahme des vom eigentlichen Phenol sich ableitenden noch sehr wenig bestimmte Angaben vor. Ausser dem Nachweis ihrer Existenz hat man nicht viel mehr darauf Bezügliches bis jetzt erlangt und auch dieser ist bei dem als Phlorol benannten Homologen des Phenols als noch nicht feststehend zu betrachten. Man weiss indessen, dass alle die bekannten Schwefelsäureverbindungen der Monoxylderivate wahre Sulfosäuren sind, wenn man unter letzteren solche schwefelhaltige Verbindungen versteht, die von dem resp. Phenol dadurch abzuleiten sind, dass der Schwefelsäurerest SHO_3 einen Wasserstoff des als Benzolkern isolirt vorhandenen Restes vertritt. Denken wir uns daher aus dem Phenol, durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, einen solchen Körper gebildet, so müssen wir diesem, und dafür sprechen noch mehrere später anzuführende Gründe, folgende Formel beilegen:

$$C_6 H_5 . OH \; — \; C_6 H_4 SHO_3 . OH$$

Man hatte nun früher über die Constitution gerade dieser Verbindung eine wesentlich hiervon abweichende Ansicht. Man betrachtete sie nicht als Substitutionsderivat des Phenols, sondern im Gegentheil als den sauren Phenyläther der Schwefelsäure, indem man ihre Bildung und Zusammensetzung analog der der Schwefelsäureverbindungen von Alkoholen der fetten

Reihe voraussetzte. Man dachte sie also entstanden aus der Schwefelsäure durch Ersetzung eines Wasserstoffs derselben durch das Radical Phenyl ($C_6 H_5$) und nannte sie daher auch „Phenylschwefelsäure“. Die Formel derselben, durch welche die eben besprochene Ableitung von der Schwefelsäure ausgedrückt wurde, gestaltete sich in Folge dessen analog der der Aethylschwefelsäure:

$$O_2\begin{cases}SO_2\\H_2\end{cases} \quad — \quad O_2\begin{cases}SO_2\\C_6 H_5 . H\end{cases} \quad — \quad O_2\begin{cases}SO_2\\C_2 H_5 . H\end{cases}$$

Schwefelsäure; Phenylschwefelsäure; Aethylschwefelsäure.

Die Ansicht Laurent's über dieselbe Verbindung — die er übrigens zuerst dargestellt hatte — geht zwar nicht mit obiger von der Schwefelsäure als Grundstein aus, sondern nimmt vielmehr als solchen das Phenol an; weicht aber alsdann insofern von der jetzt allgemein anerkannten ab, als sie den typischen Wasserstoff des Phenols, d. h. den der Hydroxylgruppe, durch den Schwefelsäurerest $S H O_3$ vertreten lässt. Es folgt daraus für die Phenolschwefelsäure folgende Formel:

$$O\begin{cases}C_6 H_5\\H\end{cases} \quad — \quad O\begin{cases}C_6 H_5\\S H O_3\end{cases}$$

Der Neuzeit angehörige Versuche haben nun, durch das nach und nach genauer bekannt gewordene Wesen dieser Verbindung geleitet, nachgewiesen, dass weder die eine noch die andere dieser Constitutionsformeln derselben zukommen könne, sondern dass sie, als von dem Phenol direkt sich herleitende Säure, den typischen Wasserstoff noch frei in ihrem Molekül enthalte, und in Folge dessen der Schwefelsäurerest SHO_3 sich an den Benzolkern angelagert habe müsse. Nach obigen beiden Formeln musste die Phenylschwefelsäure ein Aether sein und es würde sich nicht ermöglichen lassen können, ausser dem Wasserstoff der Gruppe SHO_3 noch einen anderen durch Metalle oder Radicale zu ersetzen, wie es durch eine Reihe von Körpern unzweifelhaft bewiesen ist. Der zweite noch freie Wasserstoff wäre ja alsdann schon einmal durch das Radical Phenyl, das anderemal durch die Säuregruppe ersetzt, und die Bildung von basischen Salzen oder solchen Körpern welche ein Alkoholradical und ein Metall (oder auch wohl zwei solcher Radicale?) in ihrem Molokül enthalten, entbehrte jeglicher Möglichkeit. Nun sind aber derartige Verbindungen bekannt geworden, wie z. B. die Anisolsulfosäure, die sich darstellen lässt durch Aetherificirung der Phenolsulfosäure, wo-

rin also das Radical Methyl den noch übrigen, freien Wasserstoff ersetzt hat; oder auch auf die Weise, dass concentrirte Schwefelsäure auf Anisol (Methylphenol $C_6 H_5 . O . CH_3$) einwirkt. Dass in dem Anisol die Methylgruppe an Stelle des Hydroxylwasserstoffs steht, wurde oben schon, bei Gelegenheit der Erklärung der Isomerie desselben mit Kresol, des Näheren erörtert, und es muss daher der Rest der Schwefelsäure unstreitig in den Benzolkern treten, um die Anisolsulfosäure, die ihrerseits nur einen vertretbaren Wasserstoff besitzt, bilden zu können. Nicht minder kennt man zwei Reihen von Salzen der Phenolsulfosäure, neutrale und basische und findet somit die zuletzt besprochene Ansicht über die Constitution dieser Säure eine unzweideutige Bestätigung.

Ueberhaupt fand man mit der Zeit, dass eine früher allgemein angenommene Analogie zwischen Phenol und den einatomigen Alkoholen der fetten Säuren, sich nur dann zeigt, wenn Veränderungen lediglich an der Hydroxylgruppe vor sich gehen, wie z. B. bei der Ersetzung von Wasserstoff durch die Metalle Kalium oder Natrium, welche daraus in beiden Fällen entstehenden Produkte, das Phenolkalium oder Natrium und die entsprechenden Alkoholate, ganz gleich zusammen gesetzt angenommen werden müssen; dass hingegen die Verschiedenheit des Phenols und der Alkohole klar hervortritt, sobald Aenderungen an den Hauptketten der betreffenden Verbindungen eintreten. Es bilden sich dann bei dem Phenol stets Substitutionsprodukte, bei den Alkoholen niemals, dagegen entstehen durch Entziehung von Wasserstoff die Aldehyde.

Diese Verschiedenheiten, die sich in der Schreibweise der eigentlichen Repräsentanten der beiden gegenüberstehenden Gruppen weniger deutlich ausdrüken lassen, können dagegen bei den Derivaten derselben auf das deutlichste vor Augen gestellt werden. Betrachten wir z. B. das Phenol und den Aethylalkohol, so können wir den verschiedenen Charakter nur höchstens durch folgende conventionell angenommene Formeln darstellen:

$$C_6 H_5 . OH \qquad — \qquad O \begin{cases} C_2 H_5 \\ H \end{cases}$$

Phenol. Aethylalkohol.

Ziehen wir dagegen eines ihrer Derivate, z. B. gerade die Schwefelsäureverbindung in das Reich dieser Betrachtung, so gewinnen wir, wenn wir den eben erörterten Ansichten über

deren Bildungsweise Rechnung tragen, folgende klare Darstellung der beiderseitigen Abweichungen.

$$O\left\{\begin{matrix} C_6\ H_4 \\ SHO_3 \\ H \end{matrix}\right. \quad — \quad O\left\{\begin{matrix} C_2\ H_5 \\ SHO_3 \end{matrix}\right.$$

Ein der Phenolsulfosäure ganz analoges Verhalten zeigen nun die auf dieselbe Weise entstehenden Homologen derselben, natürlich aber nur insoweit, als die Hydroxylgruppe und der eigentliche Benzolkern dabei in Betracht kommen. Andere darin enthaltene Seitenketten, die dem Phenol abgehen, können hierbei keiner Vergleichung unterzogen werden.

Anschliessend an den ersten Theil diesr Abhandlung habe ich es nun versucht, die seit neuster Zeit genauer bekannt gewordene Kresolsulfosäure $C_7\ H_6 . SHO_3 . OH$ zu aetherificiren und das Produkt näher zu untersuchen, indem es mir hauptsächlich darauf ankam zu beobachten, welcher der beiden ersetzungsfähigen Wasserstoffatome durch das Alkoholradical vertreten werde. Bei allen den bis jetzt bekannten derartigen Körpern, wie der Anisol,-Phenetol- etc. sulfosäure, wird angenommen, dass der phenolische Hydroxylwasserstoff, seiner Eigenschaft in den reinen Phenolen getreu bleibend, das Radical an seine Stelle treten lasse, und es sprechen dafür wohl auch die betreffenden Darstellungsmethoden, als auch die sehr stark sauren Eigenschaften dieser Aethersulfosäuren. Andererseits jedoch glaube ich, dass bei geeigneter Behandlung dieser Körper ebensogut auch der Wasserstoff des Schwefelsäurerest's einer solchen Ersetzung fähig ist und dass trotzdem der entstehenden Verbindung saure Eigenschaften verbleiben können, indem ja z. B. gerade der übrig bleibende Hydroxylwasserstoff bewirkt, dass das Phenol an und für sich schon sauer reagirt, und da nicht gut anzunehmen ist dass diese Eigenschaft in einer Verbindung untergehe, so muss sich dieselbe unstreitig auch darin bemerklich machen. Ich glaube nun dieses durch den von mir dargestellten Körper, dessen ich weiter unten zu erwähnen habe, mit Thatsachen belegen zu können und will nun vorerst noch einen allgemeinen Ueberblick über die bis jetzt erlangten Kenntnisse von der Kresolsulfosäure vorhergehen lassen.

Wie ich schon zu erwähnen Gelegenheit hatte, wurde von Färlie die erste Andeutung über die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kresol gegeben. Es sollte sich das letztere dabei mit rosenrother Farbe auflösen. Erst einige

Jahre später wurde eben diese Verbindung von Duclos näher untersucht. Die Methode, die er zur Darstellung derselben anwande, war folgende: Er löste reines aus Steinkohlentheer abgeschiedenes Kresol in wenig überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf, in dem er dabei auf 60° erwärmte. Nach ungefähr 24 stündiger Einwirkung war die Reaktion beendigt und die röthlich gefärbte, dickliche Flüssigkeit löste sich in Wasser ohne Abscheidung von Oeltropfen. Durch Sättigen mit kohlensaurem Blei, schied sich die überschüssig vorhandene Schwefelsäure als schwefelsaures Blei aus, und konnte nebst dem überschüssigen kohlensauren Salz, durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden. Das Filtrat hinterliess nach vorsichtigem Verdampfen einen farblosen Syrup, der bei 100° nach und nach zu einer amorphen Masse eintrocknete und sich gemäss der Analyse als das Bleisalz der Kresolsulfosäure erwies. Auf gleiche Weise stellte Duclos auch das Baryumsalz dar, welches ebenfalls nur in amorpher Form erhalten werden konnte. Ueber eie Eigenschaften der freien Säure finden sich bei ihm keinerlei Eröffnungen.

Bis lang waren dies die einzigen Angaben über diese Verbindung, die sich offenbar der entsprechenden Säure des Phenols bezüglich ihrer Constitution anschliessen musste. Man konnte ihr hiernach nur die empirische, aus der Analyse direkt gewonnene Formel beilegen, oder höchstens, in Anbetracht der Homologie des Phenols und Kresols, einen Schluss auf ihren Charakter und ihre rationelle Constitution ziehen. Man betrachtete sie daher, indem man den letzteren Fall eitreten liess, als eine Sulfosäure, in der neben dem Charakter einer Säure auch nach der phenolische des Kresols vorhanden sei und somit als einen Abkömmling des Kresols. Eine Bestätigung dieses Calcüls haben nun im letzten Jahre die Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff*) herbeigeführt, die sich auf die, aus den schon weiter oben angeführten, drei isomeren Kresolen gewonnenen Sulfosäuren erstreckten. Die sich hier wohl noch aufwerfende Frage, ob der Schwefelsäurerest bei seinem Eintritt in das Kresol an den eigentlichen Benzolkern getreten sei und somit eine neue Seitenkette erzeugt habe, oder ob derselbe Wasserstoff in dem Methylradical vertrete, ist freilich dadurch noch nicht nachgewiesen. Dieselbe lässt sich jedoch mit Berücksichtigung gewisser Analogien und der

*) Zeitschrift f. Ch. V 615

grossen Beständigkeit dieser Verbindung gegenüber der Einwirkung von Alkalien, vorläufig vielleicht dahin entscheiden, dass man den ersteren Fall, also die Anlagerung des Restes SHO_3 an den eigentlichen Kern, als am wahrscheinlichsten annehmen kann. Wir haben denselben Fall beispielsweise bei der Toluolsulfosäure ($C_6 H_4 . SHO_3 . CH_3$). Denkbar wäre die zweite Annahme, dass ein Wasserstoff des Methyls gegen den Säuresest ausgetauscht werde, wohl dann, wenn in dem Benzolkern schon ein anderer, z. B. Chlor, vorhanden wäre, wenn also vielleicht gechlortes Kresol mit concentrirter Schwefelsäure behandelt würde. Die Entscheidung dieser Frage bedarf übrigens wohl noch einer näheren Untersuchung und nehmen wir daher vorerst noch die nach Analogie der Toluolsulfosäure gebildete Formel als die richtige an. Sie würde sich darnach folgendermassen gestalten:

$$C_6 H_3 . SHO_3 . CH_3 . OH.$$

Die drei isomeren Kresolsulfosäuren von Engelhardt und Latschinoff, die sich hauptsächlich durch das Verhalten ihrer neutralen und basischen Baryumsalze unterscheiden, sollen nun im folgenden etwas näher charakterisirt werden. Sie wurden nach der Duclos'schen Manier, dann aber auch noch die beiden ersteren durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die von Malyscheff *) dargestellten Toluidinsulfosäuren erhalten. Es ist die letztere Reaktion vollkommen analog der von Griess zur Darstellung der reinen Phenole angewanden; es bildet sich eine Diazotoluolsulfosäure und aus dieser durch Kochen mit Wasser die Kresolsulfosäure.

Die „Alphakresolsulfosäure" bildet sehr schön kristallisirbare Salze. Das Kaliumsalz stellt grosse sechsseitige Prismen dar; das neutrale Baryumsalz bildet ebenfalls grosse Tafeln, oder, wenn es schnell auskristallisirt, kleine Blättchen; das basische Baryumsalz ist ein feiner, in kochendem Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag, der aus mikroscopisch kleinen Nadelbüscheln besteht.

Das neutrale Baryumsalz der „Betakresolsulfosäure" ist unkristallisirbar, in Wasser und kochendem Alkohol löslich, aus welch letzterer Lösung es beim Erkalten als weisses Pulver ausfällt. Das basische Salz kristallisirt in kleinen Warzen und ist etwas leichter löslich als das entsprechende Alphasalz.

Die „Gammakresolsulfosäure" ist charakterisirt durch ein

*) Zeitschrift f. Ch. V. 213.

in Wasser leicht lösliches, in Warzen kristallisirendes neutrales Baryumsalz und ein in zu Kugeln vereinigten Nadeln vorkommendes, schwer lösliches basisches Salz.

Vergleichen wir diese Resultate mit den von Duclos angegebenen, so fällt es auf, dass die hier erhaltenen Salze fast alle sehr wohl kristallisiren, während die von Duclos gewonnenen nur amorph sind und wir können daher wohl annehmen, dass der letztere entweder mit unreinen oder hauptsächlich Betakresol haltigen Substanzen gearbeitet habe, oder aber, dass eine vollkommen isomerische Verschiedenheit der zu Grunde gelegten Substanzen diesen Umstand bewirkt haben mag.

Wie leicht denkbar, wird es nun auch möglich sein, statt eines Wasserstoffs im Benzolkern zwei derselben durch zweimal die Gruppe SHO_3 zu ersetzen, da wir im Hinblick auf die Analogie in dem allgemeinen Verhalten der Monoxylderivate von den, von dem Phenol sich ableitenden Substanzen, leicht auf die anderer dahin gehöriger Körper schliessen dürfen. Wir kennen nun eine Disulfosäure des Phenols und die Möglichkeit der Erlangung einer solchen des Kresols ist uns daher sehr nah gelegt. In der That hat nun Engelhard in Verbindung mit seinen drei schon erwähnten Kresolmonosulfosäuren auch eine Disulfosäure dargestellt, die er, da sie sich von seinem Alphakresol ableitet, als „Alphakresoldisulfosäure“ bezeichnet. Er erhielt dieselbe durch Behandlung des Kaliumsalzes der Monosulfosäure mit Nordhäuser Vitriolöl, dem noch etwas Schwefelsäureanhydrit zugesetzt war. Das Baryumsalz, gewonnen durch Neutralisiren dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, schied sich in schwerlöslichen, langen Kristallnadeln aus.

Schon früher beschrieb Griess *) eine Disulfotoluylensäure, die er beim Erwärmen von schwefelsaurem Diazotoluol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten hatte, und die noch späteren Ansichten als Kresoldisulfosäure zu betrachten und durch folgende Formel auszudrücken ist: $C_7 H_5 (OH) (SHO_3)_2$. Ihr Barytsalz kristallisirt, wie das der vorigen, in weissen Nadeln.

Zur Darstellung der für mich erforderlichen Kresolmonosulfosäure brachte ich die Duclos'sche Methode in Anwendung. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde mit Wasser verdünnt und darauf mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus dem gelb-

*) Philosoph. Transactions. Part. III. 715.

lichen Filtrat fiel nach gehöriger Concentration desselben ein weisser kristallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroscop zweierlei Kristallformen erkennen liess. Die eine derselben bestand aus kleinen, abgerundeten, vierseitigen Täfelchen, die beim langsamen Verdunsten der Lösung an Grösse und bestimmterer Form zunahmen und zu vierseitigen Tafeln anwuchsen. Die zweite Kristallform zeigte büschelig vereinigte Nadeln, die aus einer sehr concentrirten Mutterlauge in grasähnenformigen und dendritisch verzweigten Gestalten anschossen, jedoch war ihre Menge im Verhältniss zu der der anderen Kristalle eine geringe. Es scheint mir jedoch das Vorhandensein derselben immerhin auf die Gegenwart zweier isomerer Salze hinzudeuten, welche sich aber auf keine Weise von einander trennen liessen, da ihre Löslichkeit in Wasser eine nahezu übereinstimmende war. Durch Zerlegung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich die freie Säure in Lösung, aus welcher sie beim langsamen Verdunsten in kleinen weissen Nädelchen auskristallisirte, die der Luft ausgesetzt, unverändert blieben. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Kristalle liegt bei ungefähr 130°, doch konnte er wegen Eintritt theilweiser Zersetzung vor dem Schmelzen nicht ganz genau bestimmt werden. Die Säure ist ausser in Wasser, in geringer Quantität auch in Alkohol löslich und giebt mit Eisenchlorid eine schöne indigoblaue Färbung.

Bildung des Aether's.

Zur Bildung der Aether von Sulfosäuren, oder, was dasselbe ist, der Sulfosäuren von Aethern der Phenole sind der Theorie nach zwei Methoden möglich. Man kann nämlich einmal ein Sulfoderivat darstellen und dieses ätherificiren, oder man kann den umgekehrten Process vornehmen, und einen schon gebildeten Phenoläther mit concentrirter Schwefelsäure behandeln.

Der erstere Weg, den auch ich eingeschlagen habe, wurde erst in neuerer Zeit von Kekulé in Anwendung gebracht; der zweite dagegen ist schon vor längerer Zeit von Cahours befolgt worden und führt unter Umständen leichter zu Resul-

taten als wie der erstere, welcher seinerseits dann wieder vor dem anderen den Vorzug darbietet, dass er gestattet, Aether der verschiedenen vorkommenden Modificationen der Sulfosäuren leicht in reinem Zustand von einander getrennt zu erhalten.

Einigermassen bekannt sind nun von hierhergehörigen Körpern nur die Anisolsulfosäure $C_6 H_4 . SHO_3 . O . CH_3$ nebst zwei Modificationen derselben, der Para- und Metasäure und die Anisoldisulfosäure $C_6 H_3 (SHO_3)_2 . O . CH_3$. Die erstere wurde zuerst von Cahours *) durch Lösen von Anisol in concentrirter Schwefelsäure erhalten; die zwei isomeren Modificationen derselben stellte Kekulé **) durch Erhitzen von Jodmethyl und überschüssigem Kalihydrat mit der Meta- resp. Paraphenolsulfosäure dar. Es sind diese zwei letzteren in Nadeln kristallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Körper, die stark sauer reagiren und Salze bilden. Die Anisoldisulfosäure wurde von Zervas ***) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Anisol oder Anissäure bei 200° erhalten. Sie ist nicht kristallisirbar und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das Barytsalz kristallisirt in unregelmässigen Körnern.

Zur Darstellung des von mir erhaltenen Körpers, der seiner Bildung zufolge als Sulfokresolsäure-Aethyläther zu bezeichnen wäre, wande ich das durch Sättigen der wässrigen Lösung der Kresolsulfosäure mit kohlensaurem Blei erzeugte, und durch mehrmaliges Umkristallisiren gereinigte Bleisalz an. Es ist dieses in Wasser sehr löslich und kristallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in weissen, zu Warzen vereinigten Täfelchen. Die hiervon zur Sicherstellung seiner Reinheit gemachte Analyse gab mir die der Formel $(C_7 H_6 . SO_3 . OH)_2 Pb$ entsprechende Menge des Metalls. Ich bekam bei zwei Analysen, im ersten Falle 35.79 %, im zweiten 35.77 % Pb; die obige Formel verlangt 35.72 %. Es konnte daher wohl dieses Salz als rein angenommen und zur weiteren Verarbeitung angewendet werden. Die Lösung desselben reagirte noch sauer. Will man sich nun noch vorher Rechenschaft darüber geben, ob das Metall den Wasserstoff in dem Säurerest oder in dem Hydroxyl ersetzt habe, so wird man wohl kaum in Zweifel sein können, dass nicht das letztere, sondern das er-

*) Ann. Ch. Ph. 52. 331.
**) Zeitschrift f. Ch. III. 200.
***) Ann. Ch. Ph. 103. 342.

stere der Fall sei, und dass die sich noch bemerklich machende sauere Reaktion keineswegs ein Kriterium dafür biete, dass die Säuregruppe noch frei sei, da die Hydroxylgruppe eine gleiche Reaktion hervorzubringen im Stande ist.

Die Bildung des Sulfokresolsäure-Aethyläthers geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\left[C_6\ H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\OH\end{cases}\right]Pb + 2\ (JC_2\ H_5) =$$

$$J_2\ Pb + 2\left[C_6\ H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\ .\ C_2\ H_5\\OH\end{cases}\right]$$

Das feingeriebene Bleisalz wurde mit der von dieser Gleichung erforderten Menge von Jodäthyl in ein Rohr eingeschmolzen und 2 bis 3 Stunden auf 100^0 bis 110^0 erhitzt. Ich kann hierbei bemerken, dass bei nur wenig höherer Erhitzung vollständige Zersetzung des gebildeten Aethers eintritt, es entsteht starker Gasdruck von schwefliger Säure, die beim Oeffnen der Röhre entweicht, und zurückbleibt eine braune schmierige Masse neben Jodblei. Bei der angegebenen Temperatur geht indessen die Reaktion ziemlich glatt ab, es entstehen nur sehr wenige der braunen Zersetzungsprodukte und wenn auch die Ausbeute weit hinter der theoretischen Menge zurückbleibt, so gewinnt man dabei doch immerhin eine noch genügende Menge des Aethers. Die Theorie proponirt für 10 Gramm des kresolsulfosauren Bleis 8 Gramm des Natriumsalzes des Aethers; ich habe dagegen daraus in Wahrheit nur 3 Gramm gewonnen, also ungefähr den dritten Theil der theoretischen Menge. Nach zwei- bis dreistündiger Erhitzung wurde die Röhre geöffnet und der etwas bräunliche flüssige Inhalt durch Extrahiren mit Aether von dem vorhandenen Jodblei getrennt. Es blieb hiervon nach dem Abdestilliren des Aethers eine dicke sauer reagirende Masse von unangenehmen, von beigemengten phenolartigen Zersetzungsprodukten herrührendem, Geruch zurück, die unter dem Recipienten der Luftpumpe nach ungefähr achttägigem Stehenlassen schwache Kristalle in Form kleiner Täfelchen ausschied, an der Luft aber alsbald wieder in den syrupartigen Zustand zurückkehrte. Es war daher auf diese Weise eine Reinigung der Substanz nicht zu bewerkstelligen und es wurde dieselbe daher mit kalter Sodalösung bis zur neutralen Reaktion behandelt, wodurch eine hellgelb gefärbte

Lösung entstand, die durch Filtriren leicht von Verunreinigungen getrennt werden konnte. Diese Lösung schied, nachdem sie auf ein geringes Volum eingeengt war, eine Masse kleiner gelblicher Kristallblättchen aus, die unter dem Mikroscop zum Theil als freie rhombische Täfelchen, zum Theil als zu fächerförmigen Büscheln vereinigte mehr nadelförmige Kristalle erschienen. Durch mehrmaliges Auspressen und Umkristallisiren wurden sie fast ganz weiss erhalten und so zur Analyse verwendet. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

0.2736 Gramm Substanz bei 100° getrocknet, lieferten 0.4519 Gr. CO_2 und 0.1176 Gr. OH_2.

0.3291 Gramm Substanz lieferten 0.3276 Gr. schwefelsauren Baryt und

0.3280 Gramm Substanz lieferten 0.1061 Gr. schwefelsaures Natrium.

Dies entspricht folgenden Procentzahlen:

Gefunden:	Berechnet nach der Formel: $C_9 H_{11} SNa O_4$
C = 45.14	45.37
H = 4.76	4.62
S = 13.67	13.44
Na = 9.39	9.66
O = —	26.91
	100.00

Dies ziemlich leicht zersetzbare Salz ist in Wasser sehr löslich, gar nicht in Alkohol oder Aether. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der Lösung desselben entsteht eine intensive dunkelblaue Färbung. Einige andere Metallverbindungen dieses Sulfoäthers sind folgende, freilich nur oberflächlich charakterisirte:

Das Silbersalz entsteht durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Natriumsalzes; es ist ein weisser amorpher Niederschlag, aus dem bei nur gelindem Erwärmen Silber reducirt wird.

Ebenso ist das in kochendem Wasser sehr wenig lösliche Bleisalz, nur in Form eines weissen amorphen Niederschlags zu erhalten.

Das Calcium- und Baryumsalz sind beide sehr leicht lösliche Verbindungen, die beim Verdunsten der Lösung als undeutlich kristallinische Massen zurückbleiben.

Dies die Erfahrungen, die ich bei meinem geringen Material über diesen neuen Körper machen konnte, dessen rationelle Zusammensetzung sich aus seiner Bildung jedenfalls folgendermassen ergeben muss:

$$C_6\ H_3 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3 . C_2\ H_5 \\ O\ Na \end{cases}$$

Dadurch dass sich dass Blei ausschied und an das Jod des Jodäthyls trat, ist es nicht gut anders denkbar, als dass das freie Aethylradical alsbald seinen Platz eingenommen, während bei der Bildung des Natriumsalzes noch ausserdem das Natrium den Platz des Hydroxylwasserstoffs ausgefüllt habe. Die Annahme wenigstens, dass vielleicht in dem Augenblick, wo das Blei seinen Platz verlassen habe, und somit eine Lücke in der Sulfogruppe entstanden sei, der Wasserstoff aus der Hydroxylgruppe auf Grund eines positiveren Charakters als der der Aethylgruppe, an die Stelle des Blei's rücke und so dem Alkoholradical seinen Platz abtrete; diese Annahme scheint mir unter jetzigen Umständen noch etwas zu stark hypothetischer Natur, als dass man sie zur Erklärung des fraglichen Bildungsvorgangs benutzen könnte, obgleich ich keineswegs in Abrede stellen will, dass sich jetzt vielleicht noch unerklärliche Vorgänge mit der Zeit durch das Bekanntwerden mit den inneren Eigenschaften der Elemente oder Gruppen, und namentlich ihrer Positivität oder Negativität, mit dem besten Erfolg erklären lassen mögen. In der Jetztzeit aber, wo uns eine derartige durchgreifende Kenntniss noch fast vollständig abgeht, können solche unbewiessene Voraussetzungen wohl hier und da aber nicht überall mit gleich günstigem Erfolg angewendet werden. Eine Aufklärung über die Stellung des Alkoholradicals in der obigen Verbindung kann meiner Ansicht nach nur auf die Weise herbeigeführt werden, dass man einmal versuchte durch Behandlung des Aethylkresols mit Schwefelsäure, die Verbindung darzustellen, welche das Alkoholradical bewiessenermassen an Stelle des Hydroxylwasserstoffs enthält, und eine Vergleichung dieser mit der meinigen veranstaltete; oder, was zu demselben Resultate führen würde, dass man den Diäthyläther der Sufokresolsäure darzustellen und dann zu verseifen suchte. Da die Alkoholradicale im Anisol und ebenso in der Anisolsulfosäure so fest gebunden sind, dass sie sich durch den Verseifungsprocess nicht aus ihren Verbindungen herausnehmen lassen, so würde man hier auch nur jedenfalls das in der Säuregruppe enthaltene

Radical ausziehen können und man würde dann ebenfalls zu dem ersten Aether gelangt sein. Nur so glaube ich, kann unstreitig festgestellt werden, welche von den beiden oben gesetzten Ansichten als die richtige zu acceptiren wäre, und ein solcher Versuch würde sicher nicht ohne Interesse sein.

Zum Schluss meiner Arbeit fühle ich mich gedrungen meinen beiden verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Carius und Herrn Dr. Ladenburg, in deren Labaratorien dieselbe ausgearbeitet wurde, für das rege Interesse welches sie mir dabei widmeten, und die mannigfachen Rathschläge, mit denen sie mir zur Seite standen, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.